



**CARLOS MANUEL
DOMINGUEZ
MENDONÇA**

**ACTIVAÇÃO ALCALINA E INERTIZAÇÃO DE
RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Dr. João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e do Dr. Víctor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha querida e amada esposa pelo incansável apoio, pela paciência e pela amizade, pedra basilar da minha família. Aos meus lindos filhos, Maria e João, pelo tempo que neste projecto pessoal investi, afastando-me deles, apesar de serem o fundamental da minha vida. Aos meus pais, e à memória do meus avós pela importância que tiveram na minha formação, e por terem acreditado em mim. Ao meu irmão, por me recordar e refrescar o meu pensamento ideológico. Por fim, a todos os meus amigos, pelo que sou hoje.

o júri
presidente

Doutor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutor João António Labrincha Batista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Amândio Luís Sanches Yrache Teixeira Pinto
Professor Auxiliar da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao Engenheiro Paulo Carvalho, cujo apoio e suporte técnico foram essenciais neste projecto. Aos meus orientadores, Prof. Dr. João Labrincha e Prof. Dr. Vítor Ferreira, pela sapiência e lucidez demonstradas na sua cooperação e principalmente pela paciência e disponibilidade presenteada. Agradeço igualmente ao Prof. Dr. Teixeira Pinto da UTAD pela partilha dos seus conhecimentos na área dos geopolímeros. Por fim, quero agradecer a todos os que de uma maneira mais directa ou indirecta participaram nesta tese, com especial atenção para os diversos técnicos dos departamentos de Engenharia Cerâmica e do Vidro, de Química e de Geociências da Universidade de Aveiro e da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

palavras-chave

geopolimerização, activação alcalina, resíduos industriais, lama de água.

resumo

A geopolimerização surge como uma via para processar e valorizar resíduos industriais alumino-silicatados, originando produtos com elevada resistência mecânica, estabilidade química e com a capacidade de confinar outros resíduos, incluindo os perigosos.

Diversos resíduos industriais como por exemplo lamas (geradas pelos processos de filtração/clarificação da água potável, e do corte e polimento de granito), areia de fundição e rejeitados do processo de fabrico de aglomerados de argila expandida, foram caracterizados, com o objectivo de os utilizar e adaptar para a produção de geopolímeros, através da activação alcalina. Desta análise concluiu-se ser conveniente usar as lamas de filtração de água e os rejeitados de argila expandida como componentes ligantes ou activos da matriz geopolimérica a formar, atendendo o grau de finura e capacidade reactiva, enquanto que as lamas de corte de granito e a areia de fundição foram encaradas como inertes ou agregados, fino e grosseiro, respectivamente.

As condições de processamento foram optimizadas, em termos de composição relativa dos constituintes, teor relativo e composição do activador ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) e condições de cura, e os geopolímeros obtidos foram caracterizados, em termos de composição, microestrutura e propriedades físico-mecânicas relevantes.

Em condições optimizadas obtiveram-se resistências à compressão superiores a 15MPa (17,9 MPa), o que perspectiva a utilização destes materiais em funções não estruturais. Em simultâneo, a baixa densidade relativa das amostras é compatível com isolamento térmico e acústico superior ao de betões convencionais, a confirmar em estudos futuros. De grande interesse foi o desempenho obtido quando o produto foi submetido a testes de lixiviação, para análise da capacidade de retenção de substâncias perigosas. Neste estudo, foi testada a retenção de crómio, sendo confirmada a elevada capacidade de fixação pela matriz geopolimérica.

keywords

geopolymerization, alkaline activation, industrial wastes, water sludge.

abstract

Geopolymerization appears as a viable way to process and add value to aluminum-silicate industrial wastes, originating products with high mechanical strength, high chemical inertia and enabling to encapsulate other waste materials, including dangerous ones.

Several industrial wastes such as sludges (generated in potable water filtration/cleaning operations and in the cutting/polishing process of natural granite), foundry sand and powdered rejects from clay-based lightweight aggregates fabrication were characterized, in order to use or adapt them for the production of geopolymers through the alkaline activation process. From this analysis, it was decided to use the water filtration sludge and rejects of lightweight aggregates as binder or binders or activated components, based on their own reactivity and suitable fineness. By contrast, foundry sand and granite cutting sludge was found to be inert and then used as aggregates in the geopolymeric matrixes.

Processing conditions were optimized, by playing with solids composition, concentration, nature and relative amount of activator ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$), and curing conditions. Cured samples were then fully characterized (composition, microstructure and relevant physical and mechanical properties).

Optimal geopolymers show compressive strengths above 15MPa (maximum 17.9 MPa), an interesting value to perspective their use in non-structural applications. At the same time, density of the samples is lower than common concrete (based on Portland cement), encouraging their use in thermally or acoustically insulating artefacts. Besides this, interesting performance was achieved when the product was submitted to leaching tests in order to test its encapsulation/fixation capabilities of hazardous substances. In this study, chromium was firmly fixed/immobilized in geopolymer matrix.

ÍNDICE

ÍNDICE DAS FIGURAS	III
ÍNDICE DAS TABELAS	V
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO	3
1.2 CONCEITOS ESSENCIAIS	9
1.2.1 <i>Activação Alcalina</i>	9
1.2.2 <i>Geopolímeros/Geopolimerização</i>	13
1.2.3 <i>Inertização de resíduos</i>	16
1.2.4 <i>Resíduos Testados</i>	17
2 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	19
2.1 RESÍDUOS	21
2.1.1 <i>Produção dos Resíduos</i>	22
2.1.1.1 Lamas de Água (LDA)	22
2.1.1.2 Pó de Aspiração da produção de Agregados de Argila Expandida (PA)	24
2.1.1.3 Lama de Granito (LG)	24
2.1.1.4 Areia de Fundição (AF)	26
2.1.2 <i>Caracterização físico-química e preparação dos resíduos</i>	27
2.1.2.1 Lamas de Água (LDA)	27
2.1.2.2 Pó de Aspiração da produção de Agregados de Argila Expandida (PA)	30
2.1.2.3 Lama de Granito (LG)	32
2.1.2.4 Areia de Fundição (AF)	33
2.2 ACTIVADORES	34
2.2.1 <i>Hidróxido de Sódio</i>	34
2.2.2 <i>Silicato de Sódio</i>	35
3 – ENSAIOS DE ACTIVAÇÃO ALCALINA	37
3.1 FASE 1 (AMOSTRAS PRIMÁRIAS)	41
3.1.1 <i>Objectivo:</i>	42
3.1.2 <i>Composições:</i>	42
3.1.3 <i>Discussão dos Resultados</i>	46
3.2 FASE 2 (AMOSTRAS PRINCIPAIS)	47
3.2.1 <i>Objectivo:</i>	48
3.2.2 <i>Composições:</i>	49

3.2.3	<i>Discussão dos Resultados</i>	56
3.3	FASE 3 (AMOSTRAS DE DESEMPENHO).....	56
3.3.1	<i>Objectivo:</i>	58
3.3.2	<i>Composições:</i>	58
3.3.3	<i>Discussão de Resultados</i>	61
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO	61
3.4.1	<i>Difracção de Raios-X</i>	62
3.4.2	<i>Raman</i>	63
3.4.3	<i>Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV/SEM)</i>	65
3.4.4	<i>Capacidade de Fixação de Espécies potencialmente Tóxicas (Cr)</i>	74
3.4.5	<i>Discussão dos Resultados</i>	75
4	CONCLUSÕES	77
5	BIBLIOGRAFIA	83
6	ANEXOS	93
6.1	TÉCNICAS UTILIZADAS	95
6.1.1	<i>Difracção de Raios-X (DRX)</i>	95
6.1.2	<i>Espectroscopia Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	98
6.1.3	<i>Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV - SEM)</i>	99
6.1.3.1	Funcionamento Básico:.....	101
6.1.3.2	Preparação das Amostras:	102
6.1.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	103

Índice das Figuras

Figura 1.1 – Planeta Terra visto da Apollo 17.....	3
Figura 1.2 – Valores da Camada de Ozono no dia 3/10/2006 sobre o Ártico (fonte:OMM-WMO) ...	4
Figura 1.3 – a) Placas madeira/geopolímero resistentes ao fogo; b) Artefacto decorativo	7
Figura 1.4 – Fibras compósitas resistentes ao fogo;	7
Figura 1.5 – Dassault Rafale, avião com peças geopoliméricas	8
Figura 1.6 – Tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (“monómero” da rede dos silatos)	9
Figura 1.7 – Tipos básicos de estruturas geopoliméricas.....	14
Figura 2.1 – Localização das fontes dos resíduos (LDA, LG, AF, PA)	21
Figura 2.2 – a) ETA da Asseiceira b) Barragem de Castelo do Bode	22
Figura 2.3 – Esquema de filtração/clarificação de água na ETA da Asseiceira	23
Figura 2.4 – Esquema do processo de produção e tratamento de lamas de água (LDA).....	23
Figura 2.5 – Diagrama de Processo do Subsector das Rochas Ornamentais	25
Figura 2.6 – Circuito de Processamento de areias de fundição	26
Figura 2.7 – a) aspecto da LDA tal qual é recebida, b) aspecto da LDA “tratada”	27
Figura 2.8 – DRX das LDA antes da Calcinação (Q – Quartzo, SiO_2 , C – Calcite, CaCO_3)	28
Figura 2.9 – Curva de calcinação da LDA.	28
Figura 2.10 – Pormenor do processo de Calcinação da LDA.....	29
Figura 2.11 – DRX das LDA calcinadas a 1000 °C.....	29
Figura 2.12 – DRX do PA (Q – Quartzo, A – Albite, MS – Silicato de Magnésio: Mg_2SiO_4 .).....	31
Figura 2.14 – Aspecto da Embalagem e do hidróxido de sódio utilizado	35
Figura 3.1 – Moldes de PVC da fase 1	41
Figura 3.2 – a) Amostras enformadas em molde de PVC, b) Aspecto de div. amostras da fase 1	41
Figura 3.3 – Amostra C02N15 com excesso de activador NaOH.....	43
Figura 3.4 – Amostras com Misturas de Resíduos	44
Figura 3.5 – Aspecto dos provetes da tabela 3.9.....	46
Figura 3.6 – Amostra C07N15, provete 25 e 26, base LG, sem presa completa	47
Figura 3.7 – Máquina de Ensaio de Resistência à Compressão	48
Figura 3.8 – Molde utilizado nesta fase	49
Figura 3.8 – Aspecto geral de alguns provetes da fase 3.....	57
Figura 3.9 – Aspecto geral dum provetes da fase 3 submetido ao ensaio de compressão	58
Figura 3.10 – Espectros de DRX.....	62
Figura 3.11 – a) Espectrómetro de Raman Bruker RFS 100/S, b) Espectro Electromagnético	63
Figura 3.13 – Espectros Raman.....	64
Figura 3.14 – Amostra M1E05 – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X.....	65
Figura 3.15 – Amostra M1E05 – zona superficial – Ampliação de 2000X.....	66
Figura 3.16 – Amostra M1E08 a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	66

Figura 3.17 – Amostra M1E08 – zona superficial – Ampliação de 2000X.....	67
Figura 3.18 – Amostra M1E12 a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	67
Figura 3.19 – Amostra M1E12 –a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	68
Figura 3.20 – Amostra M1A12 – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	68
Figura 3.21 – Zona superficial – Ampliação de 500X – a) M1A12, b) M1E12	69
Figura 3.22 – Amostra M2E12 – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	69
Figura 3.23 – Amostra M2E12 – zona superficial – Ampliação de 500X	70
Figura 3.24 – Amostra M3E12 –a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	70
Figura 3.25 – Amostra M3E12 – zona superficial – Ampliação de 2000X	71
Figura 3.26 – Amostra M3A12 – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	71
Figura 3.27 – Amostra M3A12 – zona superficial – Ampliação de 2000X	72
Figura 3.28 – Zona fractura – Ampliação de 500X – a) M3E12, b) M3A12	72
Figura 3.29 – Amostra M4E12 –a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X	73
Figura 3.30 – Amostra M4E12 – zona superficial – Ampliação de 2000X	73
Figura 3.31 – Tabela de critérios de aceitação em aterro por análise do eluato, DL 152/2002	74
Figura 6.1 – Tipos “Teóricos” de espectros de DRX	95
Figura 6.2 – Esquema da secção longitudinal de uma ampola de raios-x de filamento	96
Figura 6.3 – Esquema da emissão de raio-x característico no átomo de Titânio	98

Índice das Tabelas.

Tabela 1.1 – Valores de permeabilidade de diferentes materiais.....	8
Tabela 1.2 – Razões molares ideais nas matérias-primas para a geopolimerização	14
Tabela 2.1 – Composição química da LDA e perda ao rubro	29
Tabela 2.2 – Razões molares relevantes da LDA.....	30
Tabela 2.3 – Composição química do PA e perda ao rubro	30
Tabela 2.4 – Razões molares relevantes do PA.....	31
Tabela 2.5 – Distribuição granulométrica do PA.....	31
Tabela 2.6 – Composição química da LG e perda ao rubro	32
Tabela 2.7 – Razões molares relevantes do LG.....	32
Tabela 2.8 – Distribuição granulométrica da LG.....	33
Tabela 2.9 – Ensaio de lixiviação DIN 38414-S4 da areia de fundição	34
Tabela 2.10 – Distribuição granulométrica da AF	34
Tabela 3.1 – Codificação dos materiais utilizados nas diferentes composições	40
Tabela 3.2 – Codificação dos activadores utilizados nas diferentes composições	40
Tabela 3.3 – Composições ensaiadas e respectivos códigos	42
Tabela 3.4 – Tabela de composições C1N05 e C1N15.....	43
Tabela 3.5 – Tabela de composições com variação da relação Líquido – Sólido.....	44
Tabela 3.6 – Composições formuladas com dois resíduos	44
Tabela 3.7 – Composições com introdução do activador S15 ³ e S15 ⁴	45
Tabela 3.8 – Composições com Areia	45
Tabela 3.9 – Composições com melhores desempenhos da fase 1	45
Tabela 3.10 – Composições testadas na 2ª fase do trabalho e respectivos códigos.....	50
Tabela 3.11 – Variação da quantidade de activador S10 em Amostras K01S10.....	51
Tabela 3.12 – Variação da relação L/S em amostras K07S10	51
Tabela 3.16 – Efeito da natureza do activador e dos resíduos (N10 e S10 - LDA e LDA-C).....	53
Tabela 3.17 – Resultados da resistência à compressão das composições tabela 3.16	54
Tabela 3.18 – Efeito da influência da natureza das lamas de água (LDA).....	54
Tabela 3.19 – Variação das razões entre LDA e LDA-C	55
Tabela 3.20 – Análise da influência do LG-C7 e LG-C8	55
Tabela 3.21 – Análise da influência do corrector D	56
Tabela 3.22 – Codificação das Amostras da fase 3.....	57
Tabela 3.23 – Influência da concentração do NaOH na mistura M1	58
Tabela 3.24 – Influência da variação percentual dos resíduos.....	59
Tabela 3.25 – Influência das condições de cura.....	59
Tabela 3.26 – Variação dos rácios molares e das resistências.....	59
Tabela 3.27 – Amostras testadas no confinamento de Cr ₂ O ₃	60

Tabela 3.28 – Rácios dos óxidos relevantes para as misturas caracterizadas	61
Tabela 3.29 – Resistências à compressão	62
Tabela 3.30 – Amostras (e características principais) sujeitas a SEM	65
Tabela 3.31 – Resultados (eluato) da lixiviação da amostra M5A12 pelo método DIN 38414-S4 ..	74
Tabela 3.32 – Crómio (Cr) removido por de lixiviação DIN 38414-S4	75
Tabela 6.1 – Comprimentos de onda	100
Tabela 6.2 – Sinais, informação captada na microscopia electrónica de varrimento	102

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

O aumento da produção de resíduos e as emissões excessivas de dióxido de carbono (CO_2), ao longo dos anos, tem originado desequilíbrios naturais no planeta. O efeito de estufa, o fenómeno meteorológico “El Niño” e o buraco da camada de ozono (O_3) do Ártico e do Antártico, são temas recorrentes actualmente. Porém, cada vez mais também a consciencialização ambiental está na ordem do dia, e esforços são tomados no sentido de modificar a tendência poluidora da sociedade consumista.



Figura 1.1 – Planeta Terra visto da Apollo 17

A assinatura do protocolo de Quioto (artigo 3º) aponta para a redução de pelo menos 5% das emissões de gases com efeito de estufa (Dióxido de carbono - CO_2 , Metano - CH_4 , Óxido nitroso - N_2O , Hidrofluorcarbonos – HFC's, Perfluorcarbonos – PFC's e Hexafluoreto de enxofre - SF_6) até 2012. Tendo em conta os valores de 1990, as metas deverão ser alcançadas entre 2008-2012 ^[1]. Contudo e apesar dos sucessivos esforços, as emissões de gases causadores do efeito de estufa e a produção de resíduos sólidos têm vindo a aumentar. Na Europa, foi estimado em 1995 uma produção de 1,3 biliões de toneladas, estimando-se que em 2010, seguindo as políticas actuais, as produções de resíduos plásticos, papel e vidro sejam 40 a 60% superior aos valores de 1990 ^[2,3].

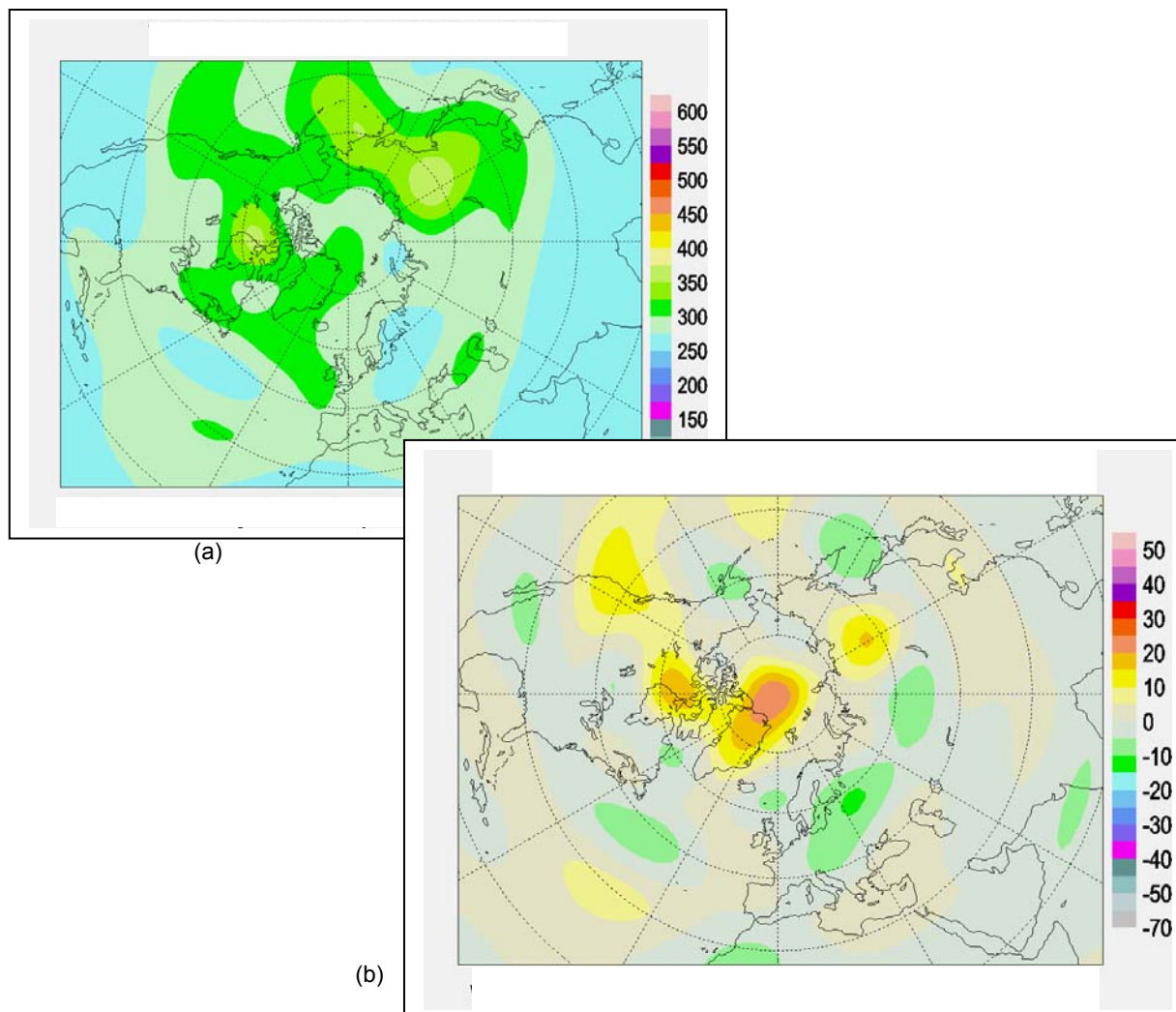


Figura 1.2 – Valores da Camada de Ozono no dia 3/10/2006 sobre o Ártico (fonte:OMM-WMO)

a) – Ozono Total, b) – Quantidade de Ozono perdida em %

O ser humano é o principal culpado da destruição do meio ambiente, quer através da emissão de gases causadores do efeito de estufa, quer através da produção de resíduos, quer pela extinção de espécies animais e vegetais. A verdade é que com o desenvolvimento da sociedade, no quadro sociológico actual, onde o consumismo domina, a produção de resíduos tem aumentado gradualmente.

Sabe-se hoje que, por exemplo, a produção de cimento Portland representa 7% das emissões totais mundiais de gases responsáveis pelo efeito de estufa^[4,5]. O cimento Portland resulta da calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e sílica (SiO_2) segundo a seguinte equação química simplificada^[6]:



(eq. 1.1)

A produção de uma tonelada de cimento Portland gera 0,55 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) devido à reacção química, e requer a combustão de combustíveis fósseis, incrementando em mais 0,4 toneladas o dióxido de carbono (CO₂) libertado. De forma simplista pode dizer-se que se gera uma tonelada de CO₂ por cada tonelada de cimento Portland produzido ^[6]. Segundo o Cembureau (organização europeia da indústria cimenteira), em 2004 a produção de cimento foi de 2110 milhões de toneladas, estimando-se em mais de 250kg por habitante.

A um maior consumo está inerente uma maior produção de resíduos, e com o advento económico dos países emergentes, este problema intensifica-se. Contudo, seria impensável privar quem quer que fosse das comodidades e benefícios conseguidos com o desenvolvimento da chamada sociedade ocidental, ainda que se deva incutir uma nova ideologia e consciência para os riscos inerentes ao modelo de desenvolvimento, e incentivar a investigação de formas de atenuar e até extinguir o perigo da poluição. Os resíduos deverão ser aproveitados, transformados e reutilizados. Existem planos ambiciosos para a redução da produção de resíduos, assim como para a sua reutilização, reciclagem e recuperação.

São várias as linhas que se estão a traçar para combater o flagelo da poluição a nível mundial, desde a utilização de energias renováveis, à adaptação de novas tecnologias produtivas, assim como à aplicação dos já mencionados 4R's (redução, reciclagem, reutilização e recuperação) aos resíduos produzidos. A União Europeia (UE) estabeleceu uma política de resíduos, através da Resolução do Conselho de 7 de Maio de 1990. Esse documento, foca de maneira especial a valorização e utilização de resíduos, sendo estas práticas consideradas fundamentais para um sistema eficaz de gestão de resíduos. O artigo n.º 6 expõe que todas as medidas destinadas a incentivar a valorização devem ser acompanhadas por medidas adequadas de controlo ambiental, incluindo legislação normativa e códigos de boa conduta ^[7].

O artigo 3.º do Decreto-lei n.º 239/97 de 9 de Setembro ^[8] descreve valorização como sendo: “as operações que visem o reaproveitamento dos resíduos, identificadas em portaria do Ministério do Ambiente”.

Existem diferentes técnicas que visam conseguir a inertização dos resíduos e a sua transformação para futuras aplicações. Com isto consegue-se simultaneamente tratar um resíduo industrial e dar-lhe um destino apropriado ^[9-12].

No presente estudo, visa-se estudar um processo de inertização por activação alcalina, formando materiais à base de resíduos industriais para aplicações na construção, que concorrem com o cimento e betão. Com esta intenção tenta-se por um lado resolver a questão do tratamento de resíduos, por outro ajudar à redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂).

A palavra Geopolímeros foi utilizada a primeira vez por Joseph Davidovits, em 1979, para classificar uma nova geosíntese que origina materiais poliméricos inorgânicos ^[13]. Este baptismo deveu-se ao facto de existir uma grande semelhança entre este tipo de reacção e a síntese dos polímeros orgânicos de condensação, no que diz respeito às condições higo-térmicas de partida ^[14].

Como é referido por Joseph Davidovits ^[13], este tipo de materiais possui características necessárias à concepção de depósitos subterrâneos de resíduos nucleares de nível médio de radioactividade. A estrutura deste tipo de materiais mantém-se estável a temperaturas superiores a 1000°C, e os elementos radioactivos ficam aprisionados na matriz zeolítica/geopolimérica. Os geopolímeros permitem um rápido processamento de secagem através de microondas. Nesse mesmo trabalho ^[11], Davidovits, refere ainda que os geopolímeros possuem as propriedades necessárias para o confinamento subterrâneo, evitando-se as libertações de hidrogénio e explosões por acumulação de vapores. Estes fenómenos podem resultar da interacção das radiações e calor com a água.

Davidovits patenteou geopolímeros resultantes da mistura de três compostos, com resistências à compressão aos vinte e oito dias da ordem dos 70-100MPa ^[6,15]. Os compostos que estiveram nessa génese foram: (i) – Alumino-silicato obtido a partir de espécies de argilas caulinas, calcinado a 750°C; (ii) - Alkali-disilicatos (Na₂,K₂)(H₂SiO₄)₂; (iii) – Lamas de fornalhas de ferro (granuladas). A Cimpor e a Secil comercializam cimentos, como o CEM I 42,5R que asseguram resistências mecânicas à compressão de 42,5MPa após vinte e oito dias de cura.

Hoje em dia, aplicam-se geopolímeros em diversas áreas, como por exemplo, artefactos decorativos, cimentos e betões, tijolos refractários, painéis resistentes ao fogo,

etc. Num trabalho apresentado em Outubro de 2002, em Melbourne – Austrália, intitulado “30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.”, Davidovits ^[12] enumerou uma extensa lista de aplicações:

- Painéis de madeira resistentes ao fogo (figura 1.3 a):
 - ♣ Placas tipo “sanduíche” com o núcleo em madeira/aglomerado e as faces revestidas por SILIFACE Q (Na-poli(sialato));
- Isolamento de painéis e paredes;
- Artefactos decorativos (figura 1.3 b);
- Materiais de construção e tijolos cerâmicos;
- Refractários resistentes ao choque térmico;
- Aplicações na fundição de alumínio;
- Cimento e betão geopolimérico;
- Compósitos resistentes ao fogo e á prova de fogo (figura 1.4),
- Aplicações de alta tecnologia para a industria aeronáutica/automóvel (figura 1.5);
 - ♣ Componentes para a Dassault Aviation;

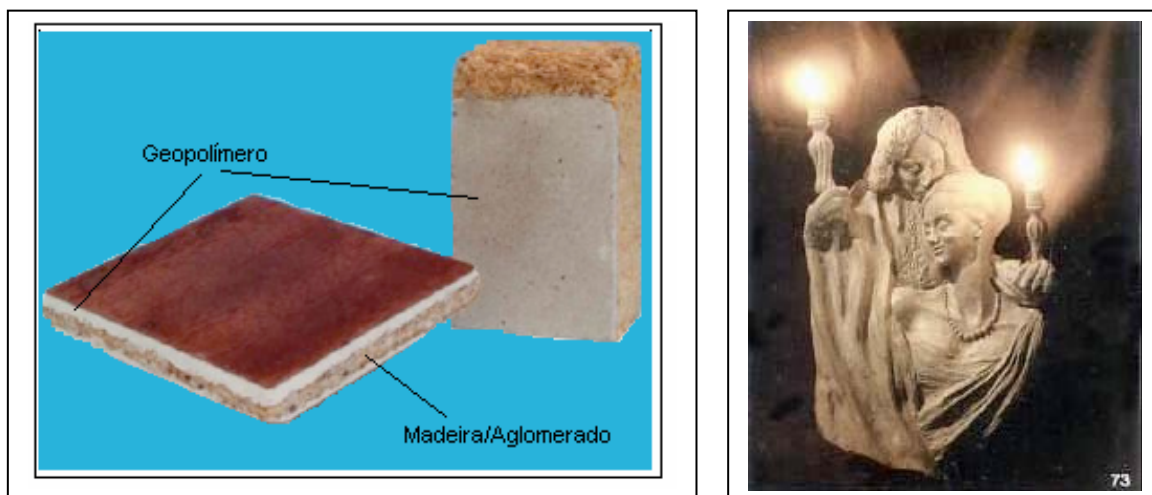


Figura 1.3 – a) Placas madeira/geopolímero resistentes ao fogo; b) Artefacto decorativo



Figura 1.4 – Fibras compósitas resistentes ao fogo;



Figura 1.5 – Dassault Rafale, avião com peças geopoliméricas

A geopolimerização ou ativação alcalina pode ser uma forma viável para processar e valorizar resíduos industriais da família dos alumino-silicatos. Com esta técnica, podem obter-se produtos com resistência mecânica notável, elevada resistência química ou durabilidade, em especial em meio ácido, e com a capacidade de encapsular espécies perigosas, por confinamento na matriz geopolimérica, como já se referiu anteriormente. Muitos estudos têm sido publicados sobre este tema ^[4, 15-20], realçando as seguintes propriedades: presa rápida, elevada resistência à compressão, baixa permeabilidade (tabela 1.1) e elevada resistência ao ataque ácido (ver figura 1.5).

Tabela 1.1 – Valores de permeabilidade de diferentes materiais ^[18]

Permeabilidade	cm/s
Areia	10^{-1} a 10^{-3}
Argila	10^{-7}
Granito	10^{-10}
Cimento de cinzas volantes	10^{-6}
Cimento Portland	10^{-10}
Ligantes Geopoliméricos	10^{-9}

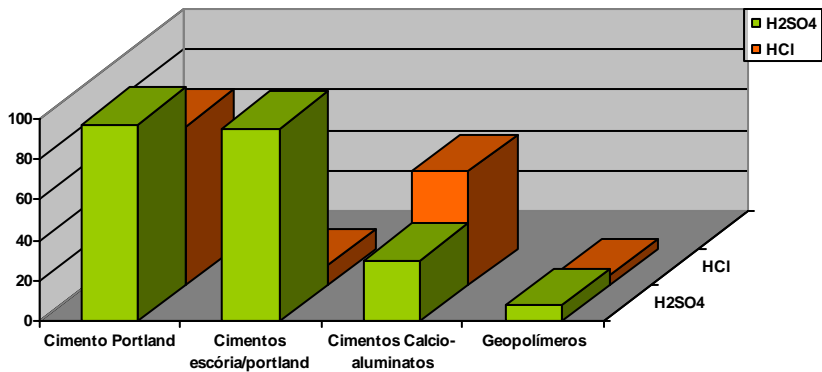


Figura 1.5 – Taxas de Dissolução em meio ácido (em solução a 5%) ^[18,19]

1.2 Conceitos Essenciais

1.2.1 Activação Alcalina

Entende-se por Activação Alcalina a reacção de polimerização de compostos alumino-silicatados que ocorre em meio alcalino, na presença de hidróxido ou silicato de potássio ou de sódio. É um processo químico que permite a transformação de determinadas estruturas, parcial ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis, em estruturas com propriedades cimentíceas ^[21]. A activação alcalina é uma técnica redescoberta, pois julga-se que na antiguidade (Império Romano, Fenício, Grego e Egípcio) tenha sido utilizada. Baseia-se na reacção química de alumino-silicatos em meio fortemente alcalino, formando ligações poliméricas com monómeros do tipo Si-O-Al-O (ver figura 1.6), e/ou compostos à base de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), consoante exista ou não óxido de cálcio ^[22].

Este tipo de activação é de extrema importância na obtenção de geopolímeros, compostos também designados por poly(silício-oxo-aluminatos), ou seja, polisialatos. Sialato é a abreviatura para Silício-oxo-aluminato ^[20].

O mecanismo da activação alcalina baseia-se na dissolução da sílica, através da destruição das ligações covalentes, levando à individualização dos grupos tetraédricos $[\text{SiO}_4]^{4-}$, que passam a estar ligados a aniões $[\text{AlO}_4]^{5-}$ alternadamente e compartilhando todos os oxigénios (^8O) nos vértices ^[22] (ver figura 1.6).

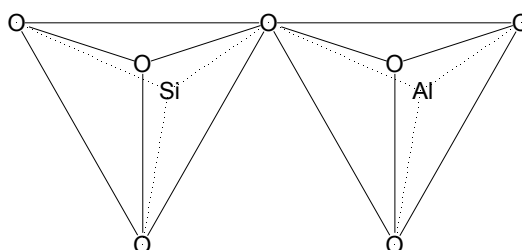


Figura 1.6 – Tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (“monómero” da rede dos sialatos)

O elemento químico fundamental na activação alcalina é o alumínio (^{13}Al). Este no seu estado mais comum apresenta uma estrutura octaédrica de coordenação seis (VI), estando combinado com dois (2) átomos de oxigénio (^8O) e quatro (4) grupos hidroxilo (OH^-) ^[14,22,23].

Com a activação alcalina alarga-se o conceito de sistemas ligantes de base alcalina, que deixam de ter apenas os elementos alcalino-terrosos (magnésio e, principalmente, cálcio) como os elementos químicos ponderantes para a formação de materiais com propriedades cimentíceas.

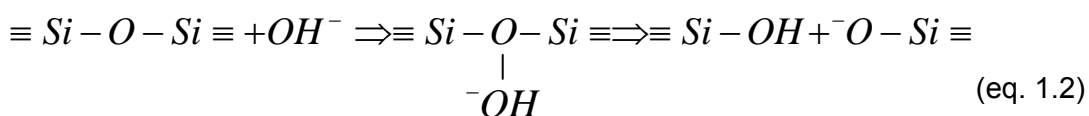
Após os estudos realizados por V. D. Glukhovsky ^[24], desenvolveu-se um modelo que descreve o processo de formação da estrutura dos cimentos alcalinos ^[21]. O processo descrito por esse modelo pode ser considerado como um conjunto de conversões “destruição – condensação” da substância sólida inicial para dar lugar primeiro a uma série de unidades de estrutura instável, posteriormente formar estruturas tixotrópicas (cuja viscosidade diminui por agitação) de coagulação e finalmente concluir a condensação destas estruturas para formar os produtos hidratados ^[21,25].

Os mecanismos de reacção alcalina, descritos por Angel Palomo dividem-se em três etapas ^[21]:

1. “Destruição – Coagulação”

Este primeiro processo de desagregação pode ser descrito como a ruptura das ligações Me–O, Si–O–Si, Al–O–Al, e Al–O–Si da matéria-prima.

Tendo em conta Glukhovsky, esta etapa de desagregação da fase sólida é gerida pela ruptura das ligações covalentes Si–O–Si e Al–O–Al, a qual requer um processo reactivo, como por exemplo a formação de complexos através da hidratação. Para tal suceder basta, por exemplo, variar a força iónica do meio, ao adicionar iões com propriedades dadoras, tais como os metais alcalinos, provocando a variação do pH do meio. A quebra das ligações Si – O – Si em meio alcalino ocorre da seguinte forma:



O resultado é uma redistribuição da densidade electrónica sobre o átomo de silício, tornando mais fácil a quebra da ligação Si–O–Si. O grau de hidroxilação do silício pode aumentar para além das 2 ou 3 unidades, formando complexos intermédios instáveis que se decompõem, dando lugar ao ácido silicioso Si(OH)₄ e ao anião –Si–O[–].

Estes iões –Si–O[–] têm menor capacidade que os silícios hidroxilados para formar complexos e retardam o processo de hidratação (a carga negativa do oxigénio aumenta a densidade electrónica sobre o silício e diminui as suas propriedades receptoras). Estes

aniões podem participar na reacção inversa, ou de policondensação, retardando um ou mais processos de ruptura das ligações covalentes Si–O–Si. A presença de catiões de metais alcalinos neutraliza estes aniões. A presença das ligações Si–O–Na⁺ cria obstáculos para que ocorra a reacção inversa de formação das ligações siloxanos. Estes silicatos alcalinos podem sofrer reacções de troca iónica com iões divalentes, formando-se complexos do tipo Si–O–Ca–OH.

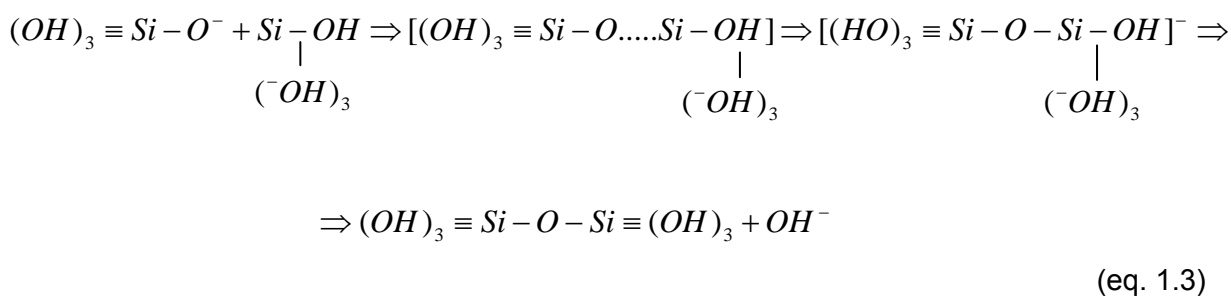
Os grupos hidroxilos afectam da mesma maneira as ligações Al–O–Si, de forma que os aluminatos em dissolução alcalina formam complexos do tipo [Al(OH)₄]⁻, [Al(OH)₅]²⁻ ou [Al(OH)₆]³⁻, dependendo do pH do meio.

Os complexos Si–O⁻–Na⁺ e outros, estáveis em meio alcalino, criam condições apropriadas para o transporte das unidades estruturais reactivas e para o desenrolar da estrutura coagulada. O catião actua como catalizador mantendo a força iónica necessária para a destruição das ligações covalentes e participar no processo de conversão das ligações destruídas na fase coloidal.

2. “Coagulação – Condensação”

A acumulação dos produtos desagregados origina maior contacto entre os mesmos, formando-se uma estrutura coagulada que favorece os processos de policondensação. A velocidade do processo de condensação depende do estado dos iões na fase solúvel e da existência de condições necessárias para a formação do gel.

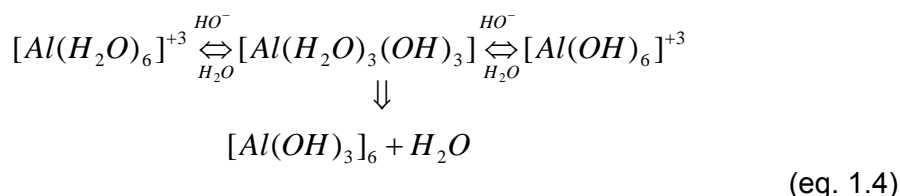
A facilidade do ácido silicioso em condensar incrementa numa gama de pH onde se encontra levemente dissociado ou em estado molecular. Para pH superior a 7, a desagregação das ligações Si–O–Si dá lugar a complexos hidroxilados Si(OH)₄ como componentes mais estáveis, os quais vão condensar formando novas ligações Si–O–Si, como resultado da substituição nucleófila do ião (OH)₃–Si–O⁻ presente na dissolução de pH alcalino do composto molecular, dando lugar ao dímero (2 monómeros).



O ião hidroxilo OH^- actua como catalizador da reacção. Neutraliza um protão do ácido ortosilísico produzindo o anião silicato que se liga ao composto molecular, libertando o ião hidroxilo. Esta formação de ligação Si-O-Si determina o valor de pH. Para valores muito altos de pH, a forma estável do complexo hidroxilado do silício não é molecular, senão ocorria a dissociação em diferentes aniões ($[\text{SiO}_7]^{6-}$ ou $[\text{SiO}_4]^{4-}$), cuja condensação é muito mais lenta.

Os grupos polihidroxilanos formam-se por polimerização de ácidos ortosilícicos podendo crescer em todas as direcções e dando lugar à formação de partículas coloidais.

A formação do gel hidroalumínio, devido às propriedades do alumínio (^{13}Al), depende do pH do meio, como se pode observar na reacção seguinte:



Todos os processos, composição e estabilidade dos produtos formados nesta etapa são afectados essencialmente pela quantidade de álcalis no meio. A partir de certo momento, o desenvolvimento das resistências mecânicas do material é acompanhado pelo decréscimo do pH da fase líquida. Isto é possível devido à absorção e interacção do álcali com os hidrosilicatos e os hidroaluminosilicatos que se formaram, seguido do aparecimento de hidrosilicatos do tipo zeolítico.

Se na 1ª etapa o metal alcalino actua como catalizador do processo de destruição, nas seguintes é um componente formador da estrutura. A quantidade de ligações alcalinas formadas vai depender da quantidade de álcali na fase inicial, da temperatura e da duração do processo de endurecimento.

3. “Condensação – Cristalização”

A presença de partículas da fase sólida inicial, é igual ao aparecimento de micro-partículas resultantes da estrutura condensada resultante da precipitação dos produtos, cuja composição é determinada pela composição mineralógica e química da fase inicial, da natureza do componente alcalino e das condições de endurecimento. A alta alcalinidade do meio, mantida constante, provoca condições favoráveis à formação, em

primeiro lugar, de compostos de baixa alcalinidade e logo produtos alcalinos com presença de um elemento alcalino ou alcalino-terroso.

1.2.2 Geopolímeros/Geopolimerização

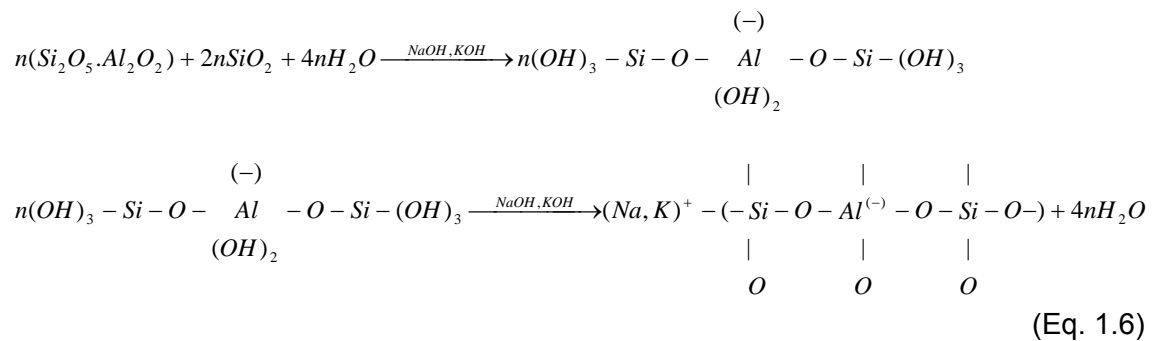
Os geopolímeros têm uma fórmula empírica genérica descrita por:

$$M_n [-(SiO_2)_z - Al - O]_n \cdot_w H_2O \quad (\text{eq. 1.5})$$

Em que, M corresponde a um catião metálico alcalino (^3Li , ^{11}Na , ^{19}K , ^{37}Rb , ^{55}Cs), n descreve o grau de polimerização e z é geralmente igual a 1, 2 ou 3 ^[16,21,26].

Os geopolímeros são formados por co-polimerização de “monómeros” de aluminatos e silicatos, procedentes da dissolução da alumina e sílica presentes na composição dos materiais originais, a valores altos de pH, na presença de silicatos alcalinos solúveis ^[26]. Os iões alumínio e silício assumem coordenação 4 com o oxigénio, ou seja, e como se esquematiza na figura 1.6, estão ligados cada um a 4 átomos de oxigénio dispostos nos vértices de um tetraedro imaginário, gerando um défice de carga (5- no alumínio e 4- no silício, como foi descrito anteriormente) que tem que ser compensado por catiões do tipo Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} para se atingir o equilíbrio eléctrico na matriz ^[19,20,27].

A reacção é exotérmica e segundo Davidovits ^[16] pode ser descrita da forma seguinte:



São três (3) os tipos básicos de estruturas geopoliméricas propostas, consoante o monómero de repetição ^[16]. Estes três (3) tipos estão esquematizados na figura 1.7.

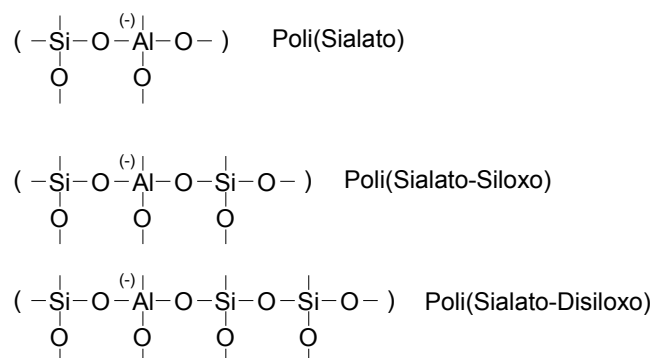


Figura 1.7 – Tipos básicos de estruturas geopoliméricas

A geopolimerização depende, em primeiro lugar, da composição mineralógica e química dos materiais, em particular da razão molar sílica – alumina, e da concentração alcalina da solução utilizada. Depende ainda da área específica disponível para a reacção, sendo esta afectada pela morfologia e tamanho médio das partículas ^[28,29]. A razão entre a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃), assim como entre o óxido de sódio e a sílica ou a alumina deverá cumprir com os valores da tabela 1.2 ^[22,30].

Tabela 1.2 – Razões molares ideais nas matérias-primas para a geopolimerização

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃
3,3 a 4,5	0,20 a 0,48	0,8 a 1,6

A formação de zeólitos é semelhante, tendo em conta que o alumínio e o silício, inicialmente disponíveis na solução, reagem entre si em meio alcalino para formar complexos polihidroxialuminosilicatos. De facto, os zeólitos são minerais cristalinos naturais, compostos por alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, que se formaram essencialmente a partir de cinzas vulcânicas em ambientes lacustres alcalinos. É possível reproduzir laboratorialmente a sua síntese de formação, obtendo-se zeólitos sintéticos. Estes não encontram, necessariamente, correspondência em todos os zeólitos naturais ^[19]. Na natureza ainda só foram encontrados pouco mais de 40 tipos, enquanto laboratorialmente já foram sintetizados mais de 130. Os primeiros zeólitos sintetizados foram o X, Y e A de 1949 a 1954 ^[31].

A história dos zeólitos começou com a descoberta, por Axel F. Crönstedt, químico e mineralogista sueco, 1722 – 1765, descobridor do níquel, da estilbite que intumescia quando aquecida por uma chama. A este tipo de minerais, alumino-silicatos hidratados,

Crönstedt deu o nome de zeólitos, derivação das palavras gregas Zeo e Lithos, a pedra que ferve ^[31].

Tal como na génese dos zeólitos, também a formação dos geopolímeros requer um precursor reactivo que é influenciado pela concentração do reagente, normalmente o ião hidróxido (OH^-), e pelas condições de cura como por exemplo o tempo, temperatura e humidade. As principais diferenças entre estes dois tipos de compostos residem no grau de ordem estrutural. Os zeólitos possuem estrutura cristalina bem definida, enquanto os geopolímeros são normalmente amorfos ^[26,32,33]. Os zeólitos são conhecidos pela elevada capacidade de troca iónica, que possibilita o uso em filtração e depuração de diferentes espécies, que são adsorvidas e confinadas ^[26,32]. Além disso, o processamento químico controlado, por exemplo por via hidrotermal, ajusta o tamanho médio dos poros, assegurando elevada especificidade na remoção. Os geopolímeros comportam-se de maneira semelhante, podendo imobilizar elementos perigosos dentro da sua matriz ^[26,34-36]. Os geopolímeros endurecem mais fortemente, possuem elevada resistência à erosão e superior durabilidade ^[26].

Muitos são os trabalhos desenvolvidos em torno deste tema. Recentemente foram apresentados diversos projectos num congresso internacional de geopolímeros: “*International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of composition, structure and properties*”, realizado na Alemanha ^[37-40].

A investigação sobre geopolímeros pode ser dividida em duas áreas, consoante as matérias-primas utilizadas. Uma área envolve a utilização de resíduos, na qual se inclui a presente tese enquanto a outra recorre a matérias-primas naturais e/ou comerciais. No que diz respeito à utilização de resíduos, é frequente a referência a utilização de cinzas volantes ^[4,5,17,21,40-42]. Com a activação alcalina, Palomo ^[23] apresenta resistências à compressão de aproximadamente 80MPa, após 15 dias de cura controlada (85°C). Também Hardjito obteve após 7 dias de cura, valores de 90MPa ^[17]. A activação alcalina do metacaulino ^[27,39,43] pertence à segunda área referida. Contudo, muitos são os casos em que resíduos e produtos comerciais são misturados, com o intuito de exponencializar os resultados, ou compará-los entre si ^[44]. Também alvo de estudo é o tipo de activador alcalino utilizado. Frequentemente utiliza-se hidróxido de sódio ou de potássio, silicato de sódio ou de potássio ou ainda uma mistura destes componentes. Dombrowski ^[45] estudou a influência desses activadores.

1.2.3 Inertização de resíduos

A eliminação ou redução da perigosidade ambiental de um resíduo pode ser conseguida através da inertização ou da estabilização, com as substâncias problema tornadas inócuas ou mantidas imobilizadas no seio de uma matriz adequada. Em termos termodinâmicos, a inertização implica um retardamento da velocidade a que as substâncias procuram o equilíbrio nas condições ambientais a que estão sujeitas. Neste caso, o termo imobilizar é relativo na escala de tempo. A estabilização consiste na formação de novos compostos termodinamicamente estáveis nessas condições ambientais.

A estabilização química é o processo ou tecnologia pela qual se diminui a toxicidade, imobiliza ou se torna insolúvel um resíduo perigoso, de forma a inibir a sua lixiviação para o ambiente ^[3,46]. Isto implica reacções químicas entre um ou mais constituintes do resíduo, ou entre estes e uma matriz sólida já presente no resíduo ou utilizada para esse fim, como é o caso da matriz cerâmica ^[3,47]. A solidificação ocorre sem reacção química, ou seja, sem que haja estabilização química. Há incorporação num sólido que possui área lixiviável reduzida e que actua como uma barreira física entre o resíduo e o ambiente. Na prática, a potencial perigosidade do resíduo não é afectada mas apenas mitigada pela criação dessa camada protectora.

Na inertização/estabilização e solidificação de resíduos os mecanismos químicos e físicos envolvidos podem abranger ^[3,48]: (i) macroencapsulação; (ii) microencapsulação; (iii) adsorção; (iv) absorção; (v) precipitação; (vi) redução da toxicidade do resíduo. Os mecanismos (i) e (ii) são os mais comuns nos processos de ceramização ou vitrificação. Na macroencapsulação os resíduos são imobilizados na matriz por aprisionamento físico nos poros do material. Se ocorrer a degradação física do material de suporte ou se este for muito poroso, a lixiviação do resíduo poderá ser significativa. É comum na incorporação em massas cimentíceas ^[3,48] sendo, por isso, algo problemática. Na microencapsulação ocorre incorporação de componentes do resíduo em estruturas cristalinas. É, por isso, muito mais eficaz e usada na imobilização de resíduos radioactivos ou outros altamente reactivos.

Em resumo, os mecanismos de estabilização ou inertização de resíduos podem classificar-se ^[3,48]:

(1) Solidificação a baixa temperatura: (i) com agente fixador (cimento tipo Portland, cal pozolânica, resinas termoplásticas, polímeros orgânicos, etc.); (ii) encapsulação (geopolímeros).

(2) Solidificação a alta temperatura: (i) vitrificação; (ii) ceramização.

1.2.4 Resíduos Testados

Segundo o decreto-lei nº 239/97 de 9 de Setembro ^[8], o artigo 3º define resíduos e, dentro destes, os de natureza industrial.

“Para efeitos do diploma entende-se por:

a) Resíduos: quaisquer substâncias ou objectos de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou obrigação de se desfazer, nomeadamente os previstos em portaria dos Ministros da Economia, da Saúde, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e do Ambiente, em conformidade com o Catálogo Europeu de Resíduos, aprovado por decisão da Comissão Europeia;

b) Resíduos perigosos: os resíduos que apresentem características de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os definidos em portaria dos Ministros da Economia, da Saúde, da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e do Ambiente, em conformidade com a Lista de Resíduos Perigosos, aprovada por decisão do Conselho da União Europeia;

c) Resíduos industriais: os resíduos gerados em actividades industriais, bem como os que resultem das actividades de produção e distribuição de electricidade, gás e água.”

Quanto aos resíduos principais utilizados neste projecto, de acordo com a Lista Europeia de Resíduos, publicada a 16 de Fevereiro de 2001, no Jornal Oficial das Comunidades Europeias (2001/118/CE), são classificados com os seguintes códigos:

- Lama de Granito (LG): 01 04 13 – Resíduos do corte e serragem de pedra, não abrangidos em 01 04 07 (resíduos contendo substâncias perigosas, resultantes da transformação física e química de minérios não metálicos).
- Areia de Fundição (AF): 10 09 06 – Resíduos da fundição de peças ferrosas, machos e moldes da fundição não vazados, não abrangidos em 10 09 05 (machos e moldes da fundição não vazados, contendo substâncias perigosas).

- Pó de Aspiração (PA): 10 12 03 – Resíduos do fabrico de peças cerâmicas, tijolos, ladrilhos, telhas e produtos de construção, partículas e poeiras.
- Lama de Água (LDA): 19 09 02 - Resíduos do tratamento de água para consumo humano ou de água para consumo industrial, lamas de clarificação da água

São, como se indica acima, todos não perigosos ou mesmo inertes. No capítulo seguinte detalham-se as suas características.

2 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS- PRIMAS

2 Caracterização das Matérias-primas

A caracterização das matérias-primas está dividida em dois pontos. Apresentam-se, em primeiro lugar, os resíduos utilizados nas diversas formulações e, em segundo lugar, os activadores.

2.1 Resíduos

Foram quatro os resíduos industriais escolhidos: lamas de água (LDA) da Estação de Tratamento de Águas de Abastecimento Público da EPAL (Asseiceira); pó de aspiração do processo de produção de agregados de argila expandida (PA) da Leca (Avelar – Ansião); lamas provenientes do corte de granito (LG) da indústria Figaljor (Pêro Pinheiro - Sintra); e areia utilizada na elaboração de moldes de cera perdida usados em fundição (AF), da Funfrap (Aveiro).

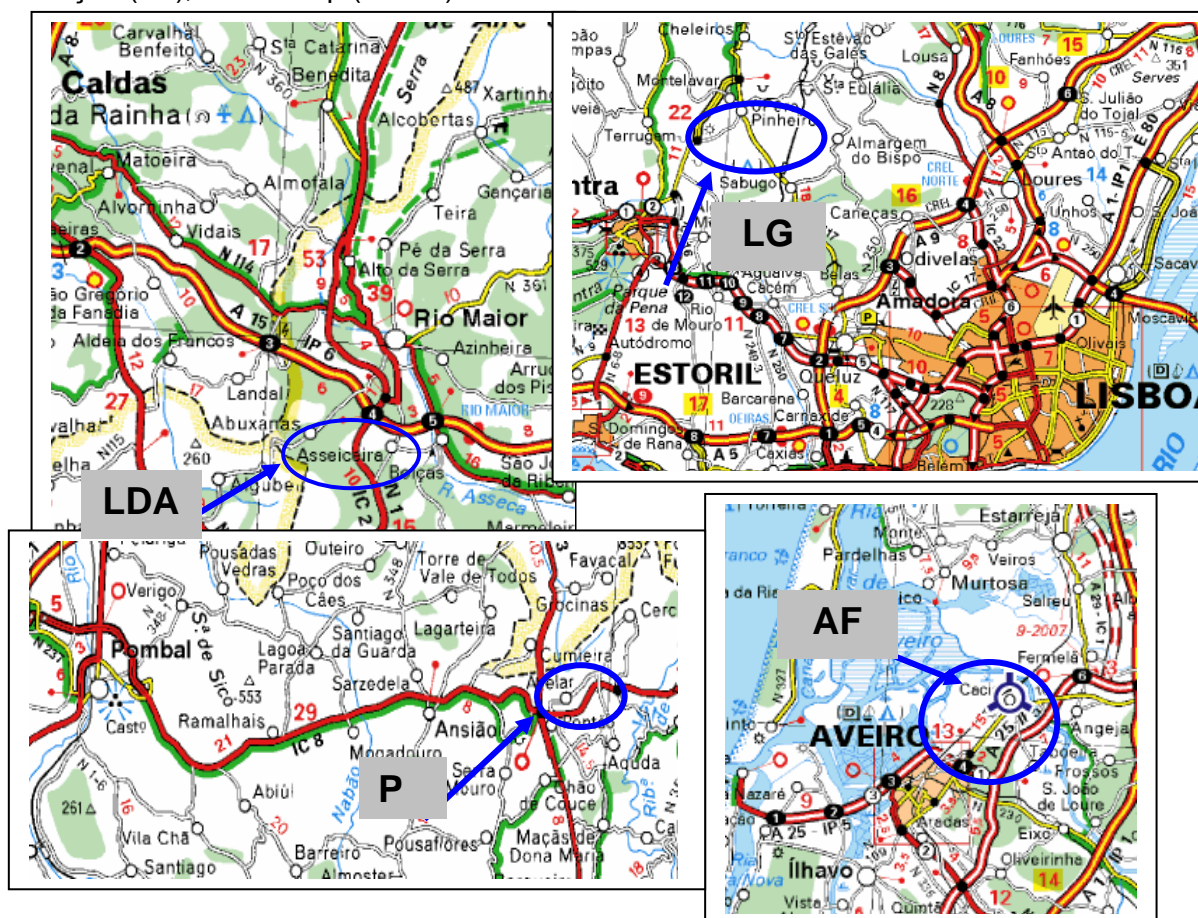


Figura 2.1 – Localização das fontes dos resíduos (LDA, LG, AF, PA)

Os dois primeiros resíduos foram utilizados como ligantes e os dois últimos como inertes (agregados). A sua caracterização envolveu análise química e mineralógica, através da fluorescência de raios-x (FRX – Phillips X'Pert PRO MPD) e difracção de raios-x (DRX – Rigaku Geigerflex D/Max – Series), a distribuição dos tamanhos de grãos (técnica por laser, Coulter LS 230 – Fluid Model), e cálculo da área da superfície específica (BET – Micromeritics Gemini).

Nota: BET – Teoria desenvolvida para a adsorção de moléculas de gases numa superfície sólida, em 1938, por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller^[49]. BET é o acrónimo dos apelidos dos três investigadores.

2.1.1 Produção dos Resíduos

2.1.1.1 Lamas de Água (LDA)

As lamas de água (LDA), recolhidas na Estação de Tratamento de Águas (ETA) de Abastecimento Público da EPAL, da Asseiceira, no concelho de Rio Maior (ver figura 2.2 a).



Figura 2.2 – a) ETA da Asseiceira b) Barragem de Castelo do Bode

Estas lamas provêm do processo de filtração/clarificação de água potável. A água é captada na Barragem de Castelo do Bode (ver figura 2.2 b), no rio Zêzere, e conduzida a estações de tratamento onde se realiza a clarificação. O processo de clarificação é composto pelas seguintes etapas^[3,50] (ver figura 2.3):

- Pré-cloragem com injeção de cloro em linha;
- Coagulação química com sulfato de alumínio líquido, injectado em linha;

- Mineralização, utilizando hidróxido de cálcio e anidrido carbónico;
- Filtração rápida em filtros gravíticos com dupla camada de areia e antracite;
- Correção da agressividade e re-mineralização com hidróxido de cálcio;
- Pós-cloragem/desinfecção, com cloro gasoso.

Destas operações, resultam lamas numa cadência média de 17 toneladas por dia. O destino destes resíduos é normalmente a deposição em aterro, em terrenos contíguos à zona de processamento.

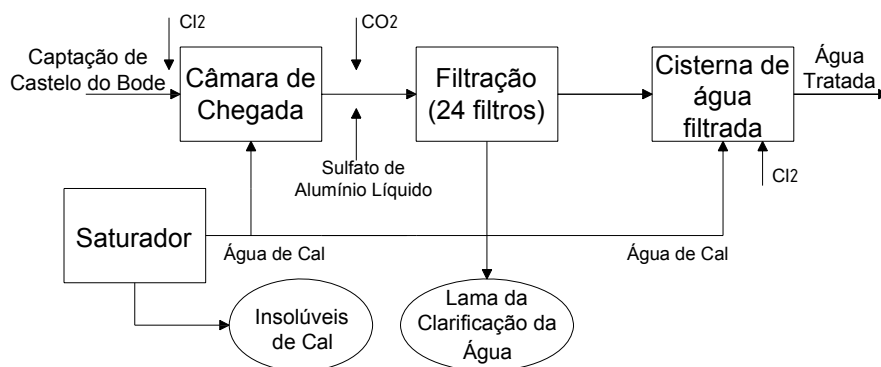


Figura 2.3 – Esquema de filtração/clarificação de água na ETA da Asseiceira ^[3]

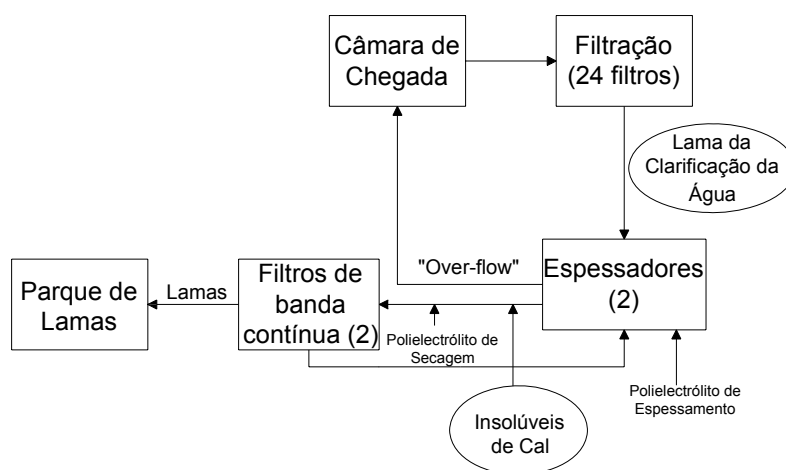


Figura 2.4 – Esquema do processo de produção e tratamento de lamas de água (LDA) ^[3]

As lamas de clarificação resultam da lavagem dos filtros de areia, sendo sujeitas a desidratação parcial, por espessamento mecânico. São acondicionadas com adição de

insolúveis de cal (resultantes da saturação da água de cal) ^[3]. Este processo encontra-se esquematizado na figura 2.4.

2.1.1.2 Pó de Aspiração da produção de Agregados de Argila Expandida (PA)

O pó de aspiração (PA) é resultante do processo de produção de agregados de argila expandida, pela Leca do grupo Maxit Portugal.

A argila expandida é um agregado leve, normalmente encontrado no mercado na forma esferizada, com estrutura interna tipo espuma (microporosa), superfície vítrea e resistente ^[51,52]. Este produto é caracterizado principalmente pela durabilidade, leveza (25% de peso em relação aos inertes usuais, areia e brita), isolamento térmico e absorção acústica, assim como resistência mecânica razoável, inércia química e estabilidade dimensional ^[51,52].

A produção de argila expandida inicia-se com a extracção da matéria-prima argilosa que é depois preparada para a conformação. A argila é misturada com substâncias que aumentam a sua expansibilidade, geralmente carvão, pirite ou dolomite. Esta mistura é introduzida no forno rotativo, onde sofre secagem e depois cozedura expansiva a temperatura próxima de 1200°C. Após a cozedura, os agregados caem numa grelha onde se dá o arrefecimento, sendo posteriormente crivados e armazenados por classes. Através deste processo, a argila transforma-se em corpúsculos esféricos com estrutura interna alveolar e superfície vitrificada ^[52]. A estrutura alveolar tem origem na formação tardia de gases devidamente aprisionados pela vitrificação superficial ^[52].

O forno está equipado com sistema de aspiração e despoeiramento, em contracorrente relativamente ao fluxo de material, para minimizar a quantidade de finos no produto final. São rotulados de pó de aspiração a fracção de pó fino recolhida através da aspiração, durante a produção dos agregados. Este resíduo foi utilizado, nas misturas, tal qual foi recebido.

2.1.1.3 Lama de Granito (LG)

Como foi referido anteriormente, o resíduo utilizado é proveniente da empresa Figaljør, situada na freguesia de Pêro Pinheiro, concelho de Sintra.

O sector da pedra natural engloba a extracção e transformação da pedra para fins ornamentais ou industriais. O sector é de relevância para Portugal, empregando mais de 11.000 trabalhadores, com uma produção anual acima de 1.600.000 toneladas ^[53,54]. A

figura 2.5 ilustra esquematicamente a sequência de operações envolvidas na produção de artigos ornamentais.

O subsector das rochas ornamentais inclui as empresas que se dedicam à extracção e/ou transformação de rochas calcárias, granitos (e outras rochas siliciosas) e xistos, para fins decorativos. Neste caso, os blocos extraídos das pedreiras são transformados em produtos destinados à pavimentação, ao revestimento, a diversas aplicações domésticas e até arte funerária. Já o subsector das rochas industriais incorpora igualmente as empresas extractivas e transformadora, principalmente de calcários e granitos. A produção deste tipo de indústria destina-se essencialmente ao sector da construção civil, com o fornecimento de areias, britas, etc. Além da construção civil o ramo químico, siderúrgico e metalúrgico é cliente deste subsector.

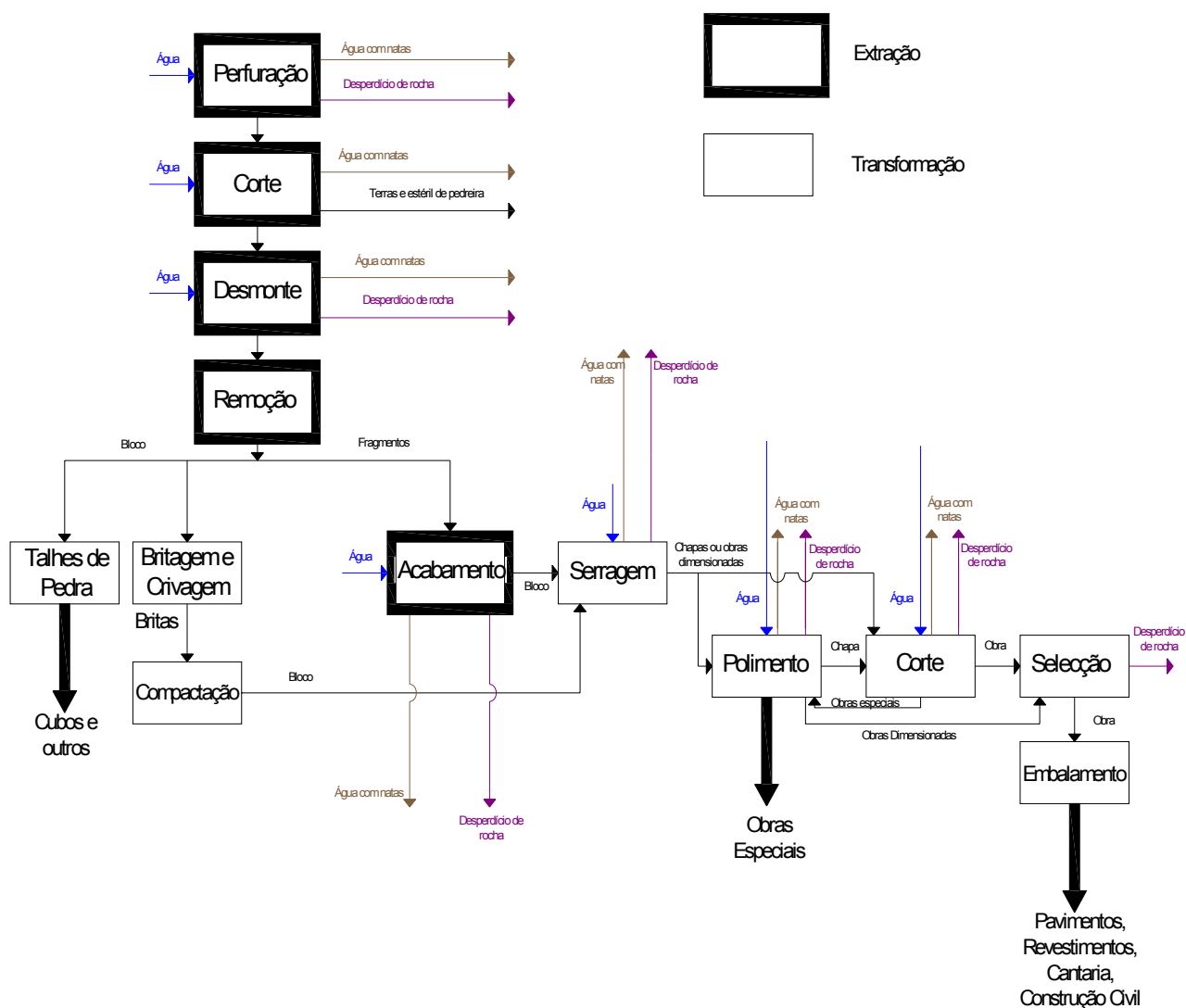


Figura 2.5 – Diagrama de Processo do Subsector das Rochas Ornamentais ^[3]

As operações de serragem, corte e polimento produzem aproximadamente $0,1\text{m}^3$ de lama por cada tonelada de rocha transformada. Em 1998 foram produzidas 347.382 toneladas de lama ^[3,53].

2.1.1.4 Areia de Fundição (AF)

No processamento da maioria dos materiais metálicos, estes sofrem fusão e vazamento em moldes com a forma da peça final, passando a chamar-se ligas de fundição ^[55]. No caso das ligas de alumínio existem 3 tipos principais de processos de fundição: fundição em molde de areia, fundição em molde permanente e fundição injectada ^[55].

A fundição em molde de areia é largamente utilizada com diferentes ligas metálicas ^[3]. A utilização das areias de fundição e o seu trajecto é esquematizado na figura 2.6.

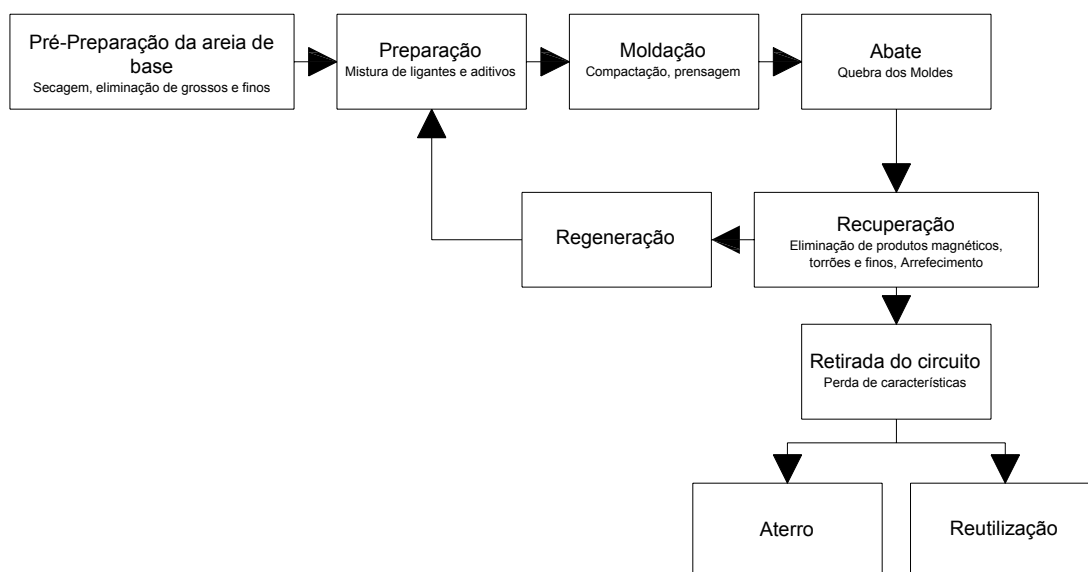


Figura 2.6 – Circuito de Processamento de areias de fundição ^[3]

A areia de fundição é na sua maioria constituída por sílica cristalina (> 97,5% em peso de quartzo) bem calibrada em termos granulométricos. As areias de sílica são as mais utilizadas em fundição, mas existem moldações de zircónia, olivina, etc ^[56]. Os processos de moldação em areia são considerados de baixa precisão. A aglomeração da areia é auxiliada pelo uso de argila, aditivos poliméricos orgânicos e água em percentagens adequadas ^[56]. A areia de fundição (AF), utilizada neste trabalho é proveniente de machos e moldação da indústria de fundição de ferro (Funfrap).

2.1.2 Caracterização físico-química e preparação dos resíduos

2.1.2.1 Lamas de Água (LDA)

As lamas contêm, por norma, 75 a 80% (em peso) de água e quando convenientemente homogeneizadas, possuem composição química razoavelmente estável ^[3]. Os teores em Cálcio e Alumínio são da ordem de 21% e 5%, respectivamente, em peso de matéria seca ^[3]. Na prática verificam-se oscilações significativas, devidas à adição descontínua e pouco rigorosa de insólúveis de cal. O pH em água varia entre 10,5 e 12,5. Em estudos anteriores ^[3,57], verificou-se, por termogravimetria, uma perda de peso gradual e contínua até 700°C, devida à libertação de água, hidróxidos e queima de matéria orgânica. Entre 700 e 900°C a perda de peso acentua-se, devido à decomposição de sulfato de alumínio e de carbonato de cálcio. Os testes de lixiviação garantem classificação do resíduo como não perigoso.

As lamas de água agora recebidas apresentavam um aspecto muito heterogéneo, em termos de granulometria. Para além de partículas pulverulentas, existiam aglomerados de diferente dimensão e forma, à mistura com resíduos florestais, como se pode visualizar na figura 2.7 a).

Numa primeira fase, o resíduo foi utilizado em condições próximas das de recepção. Apenas uma ligeira homogeneização manual foi realizada, tendo como objectivo a limpeza e regularização do tamanho das partículas.

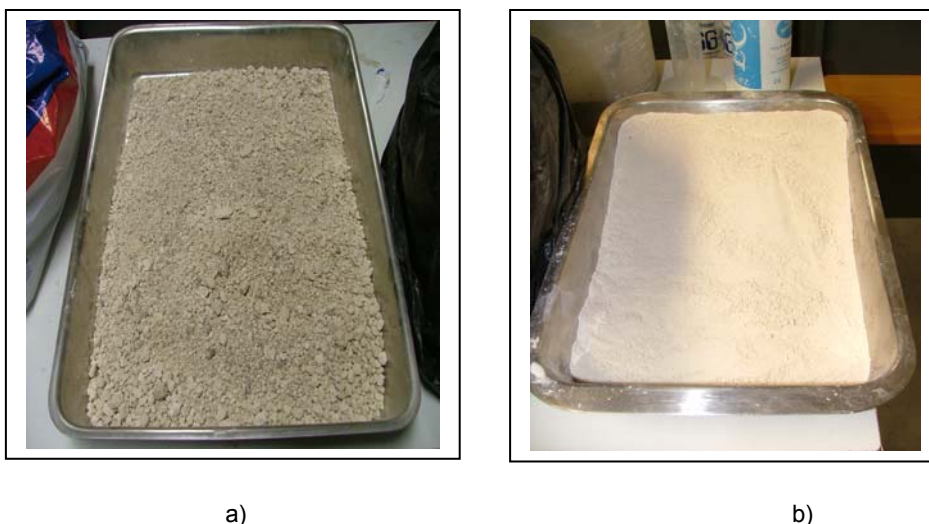


Figura 2.7 – a) aspecto da LDA tal qual é recebida, b) aspecto da LDA “tratada”

A figura seguinte (figura 2.8) é relativa à análise mineralógica realizada por difracção de raios-x sobre as lamaz de água.

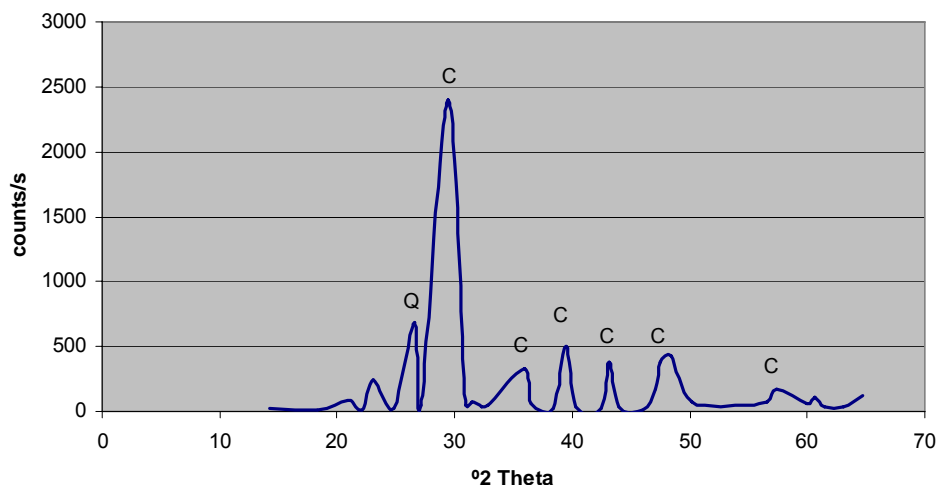


Figura 2.8 – DRX das LDA antes da Calcinação (Q – Quartz, SiO_2 , C – Calcite, CaCO_3)

Em estudos posteriores mais elaborados, a lama foi sujeita a um ciclo de calcinação, decompondo matéria orgânica, carbonatos e sulfatos e assegurando, dessa forma, maior constância composicional. Será esta a forma preferencialmente utilizada. A figura 2.9

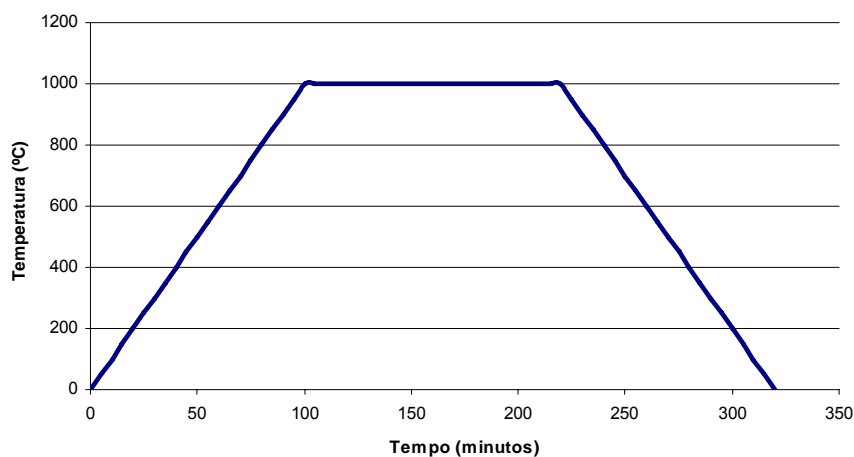


Figura 2.9 – Curva de calcinação da LDA.

Após calcinação, as lamaz foram crivadas a 0,595mm, ou seja, no peneiro número 30 (ASTM). A figura 2.7 b) mostra as lamaz homogeneizadas e calcinadas.



Figura 2.10 – Pormenor do processo de Calcinação da LDA.

Só após este tratamento se fez a caracterização química por fluorescência de raios-x (FRX – Phillips X’Pert PRO MPD), resultando a composição que consta da tabela 2.1. Deve realçar-se o elevado valor de perda ao rubro (> 12%) obtido numa amostra já calcinada, explicado pela forte tendência de hidratação de alguns componentes, em particular o óxido de cálcio (CaO).

A composição mineralógica foi obtida por difracção de raios-x, ilustrando-se na figura 2.11. Identificam-se óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), carbonato de cálcio (CaCO₃), quartzo (SiO₂), assim como outros compostos cálcicos (larnite – Ca₂(SiO₄) e mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₃) como fases cristalinas.

Tabela 2.1 – Composição química da LDA (componentes maioritários, estimada por FRX) e perda ao rubro

Óxidos	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P.R.
% (peso)	0,79	0,06	0,11	56,3	0,32	0,12	16,4	10,8	2,07	0,10	12,2

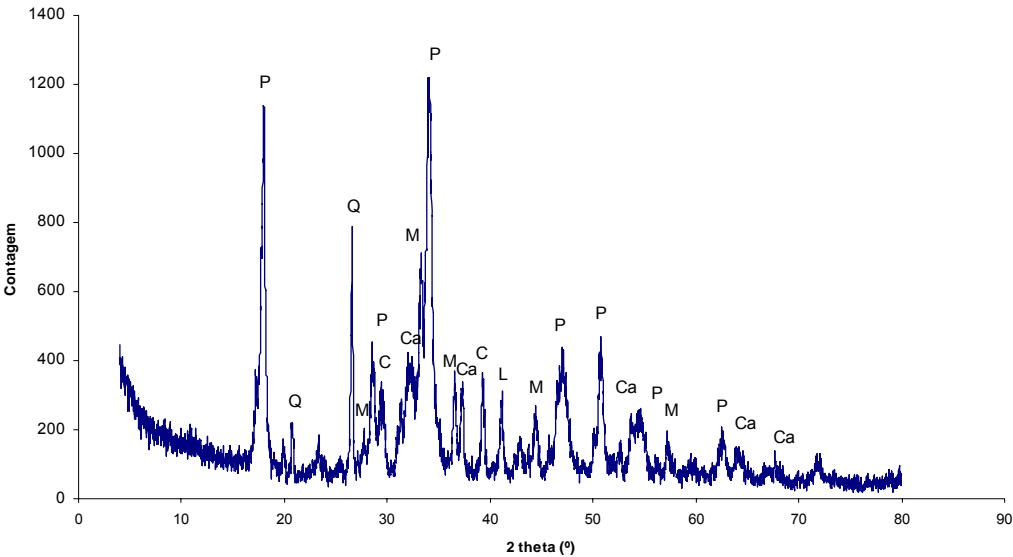


Figura 2.11 – DRX das LDA calcinadas a 1000 °C (P – Portlandite, Ca(OH)₂; Q – Quartzo, SiO₂; M – Mayenite, Ca₂(SiO₄); C – Calcite, CaCO₃; Ca – Óxido de Cálcio, CaO; L – Larnite, Ca₁₂Al₁₄O₃₃)

A lama de água tem uma razão molar Sílica/Alumina (tabela 2.2) não muito interessante em termos de aptidão para geopolimerizar, atendendo aos intervalos apresentados na bibliografia (3,3 a 4,5).

Tabela 2.2 – Razões molares relevantes da LDA

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,3 a 4,5)	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,20 a 0,48)	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,8 a 1,6)
2,57	0,006	0,015

Não foi possível obter a curva de distribuição granulométrica pela técnica disponível, que envolve dispersão do material em água, dada a forte reactividade do resíduo e tendência para aglomeração. A hidraulicidade do material está naturalmente associada à presença de compostos ricos em cálcio.

2.1.2.2 Pó de Aspiração da produção de Agregados de Argila Expandida (PA)

Este material foi já testado em projectos anteriores ^[26], estando documentadas as características relevantes. Ainda assim, determinaram-se os parâmetros de interesse para o presente trabalho. A tabela 2.3 mostra a composição química, sendo de realçar a elevada concentração relativa de óxido de ferro (é o segundo mais abundante), fundamental em argilas com características expansivas ^[58]. O reduzido valor de perda ao rubro explica-se pela história térmica que o material sofreu previamente.

Tabela 2.3 – Composição química do PA (componentes maioritários, estimada por FRX) e perda ao rubro

Óxidos	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	P. R.
% (peso)	8,58	0,11	0,88	3,71	5,11	0,18	54,5	20,3	4,82	0,76	1,00

A figura 2.12 mostra o espectro de difracção por raios-x. Pode verificar-se algum grau de amorfismo da amostra, principalmente na região dos 20 a 30° (2 Θ). Este grau de amorfismo da argila expandida, na referida região 2 Θ , é referido em outros trabalhos de caracterização deste material e resulta do processo de fabricação da argila expandida ^[54]. As fases indexadas são o quartzo, a albite (mineral da família dos feldspatos, de estrutura cristalina triclinica – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e o silicato de magnésio.

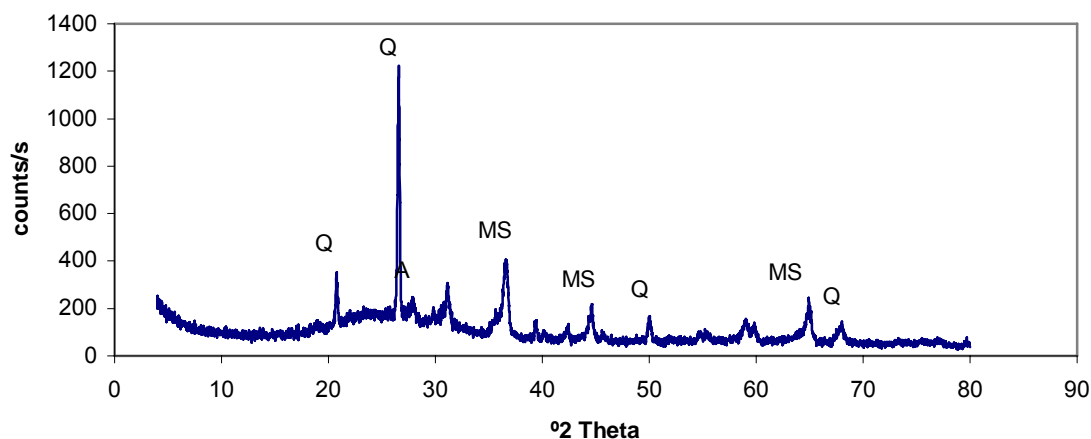


Figura 2.12 – DRX do PA (Q – Quartzo, A – Albite, MS – Silicato de Magnésio: Mg_2SiO_4).

O pó de aspiração tem uma razão molar SiO_2/Al_2O_3 interessante para geopolimerização (tabela 2.4). Este resíduo deverá apresentar actividade pozolânica, uma vez que é constituído por argilas activadas termicamente ^[24]. Contudo, isoladamente não mostrou apreciável endurecimento, talvez por não ser suficientemente amorfo, ou por não ser especialmente fino.

Tal como no material anterior, o teor relativo de Na_2O é muito reduzido, sendo este elemento introduzido no sistema pelo activador.

Tabela 2.4 – Razões molares relevantes do PA

SiO_2/Al_2O_3 (3,3 a 4,5)	Na_2O/SiO_2 (0,20 a 0,48)	Na_2O/Al_2O_3 (0,8 a 1,6)
4,56	0,014	0,062

A distribuição granulométrica (tabela 2.5) confirma a finura relativa do material. A maioria das partículas tem tamanhos entre 2 e $63\mu m$, sendo $100\mu m$ o valor máximo. Metade das partículas (50% - D_{50}) tem um diâmetro inferior a $17,35\mu m$. Também por isso o material é encarado como ligante, sendo utilizado na forma em que foi recebido.

Tabela 2.5 – Distribuição granulométrica do PA (estimada por laser: Coulter LS 230 – Fluid Module)

Fracção Granulométrica (%)			D_{50} (μm)
> $63\mu m$	2- $63\mu m$	< $2\mu m$	
1,96	87,27	10,77	17,35

2.1.2.3 Lama de Granito (LG)

Também este resíduo se usou tal qual como foi recebido, após análise detalhada.

A tabela 2.6 mostra a sua composição química média. Verifica-se existir também uma elevada quantidade de óxido de ferro, agora parcialmente induzida pela contaminação do processo de corte (desgaste de ferramentas). Uma explicação semelhante pode usar-se para justificar a presença abundante de óxido de cálcio, uma vez que usa cal como agente de lubrificação no corte da pedra.

Tabela 2.6 – Composição química da LG (componentes maioritários, estimada por FRX) e perda ao rubro

Óxidos	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P.R.
% (peso)	12,8	0,14	0,89	9,02	2,62	0,24	51,3	12,0	2,14	2,76	5,4

Na tabela seguinte (tabela 2.7) estão expostos os valores das principais razões molares para o processo de geopolimerização.

Tabela 2.7 – Razões molares relevantes do LG

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃
(3,3 a 4,5)	(0,20 a 0,48)	(0,8 a 1,6)
4,28	0,23	0,05

A lama de granito apresenta rácios interessantes para o processo geopolimérico. Contudo, devido ao elevado grau de cristalinidade, verificar-se-á que este material por si só não reage, não se conseguindo presa completa.

A figura 2.13 mostra o espectro de raios x da lama, sendo de realçar a maior complexidade de fases cristalinas e a presença bem vincada da fase micácea, a lepidolite (K(Li,Al,Fe)₃Si₄O₁₀(F,OH)₂, de estrutura cristalina monoclinica. O quartzo e feldespato são as outras fases observadas.

Após algumas tentativas fracassadas de activar este resíduo sozinho, optou-se por incorporá-lo como inerte. Este comportamento deverá estar ligado ao elevado grau de cristalinidade das fases mais relevantes. Em particular a presença de feldespato (ex. albite), fases que se assemelham quimicamente aos produtos da reacção de geopolimerização, reforça esta inabilidade. Além disso, tentativas de deformar ou destruir, por via térmica (calcinação entre 700 e 800°C), a estrutura cristalina do material não foram bem sucedidas.

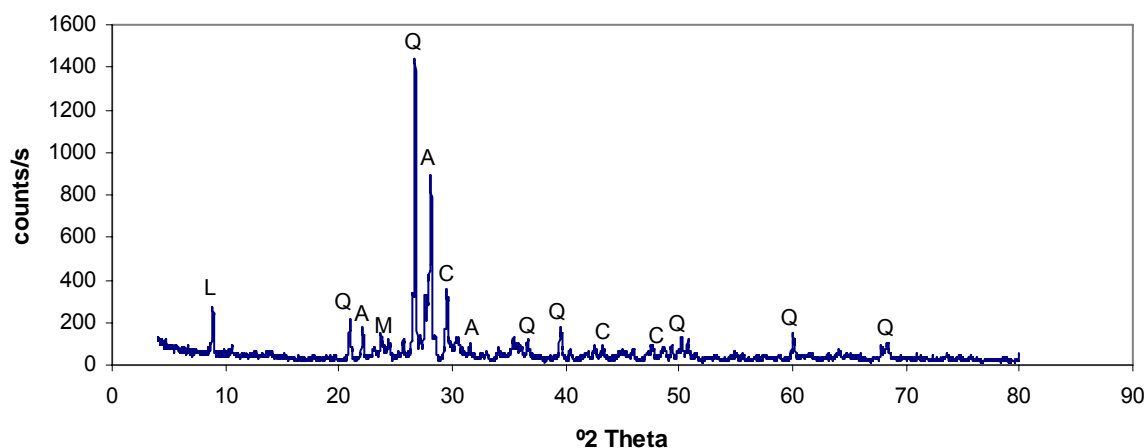


Figura 2.13 – DRX da LG (Q – Quartzo, L– Lepidolite , C – Calcite, M – Microclina, A – Albite)

A distribuição granulométrica (tabela 2.8) indica, tal como no caso anterior, que a maioria das partículas tem tamanhos entre 2 e 63µm. Pela análise da tabela 2.8 pode verificar-se que 50% das partículas têm diâmetro inferior a 4,67µm (D_{50}). Por isso, neste trabalho, este material é encarado como agregado fino.

Tabela 2.8 – Distribuição granulométrica da LG (estimada por laser: Coulter LS 230 – Fluid Module)

Fracção Granulométrica (%)			D_{50} (µm)
>63µm	2-63µm	<2µm	
0,11	69,24	30,65	4,67

2.1.2.4 Areia de Fundição (AF)

Também este resíduo foi já utilizado e caracterizado em anteriores trabalhos ^[3,55]. Pelas características que a seguir se apresentam foi utilizado como agregado.

Uma vez que se utilizam ligantes e aglomerantes orgânicos como auxiliares de moldação, despistou-se o possível risco de perigosidade associado ao material, fazendo um ensaio normalizado de lixiviação (teste DIN 38414-S4). A tabela 2.9 mostra os parâmetros analisados e permite concluir tratar-se de um resíduo inerte, em consonância com informações de estudos anteriores ^[3,61,62].

Tabela 2.9 – Ensaio de lixiviação DIN 38414-S4 da areia de fundição

Propriedade	Valor medido	Valores Normativos (inerte)
pH	7.54	$5.5 < x < 12$
Condutividade (mS/cm)	0.079	$6 < y < 50$
Cloretos (mg/L)	<1	500
Sulfatos (mg/L)	<10	500
Fenóis (mg/L)	0.139	1
TOC (mg/L)	10.4	40

Como antes se disse, o material é essencialmente constituído por quartzo (> 97% em peso), sendo óxido de ferro o contaminante inorgânico detectado.

A tabela 2.10 mostra a distribuição granulométrica da areia e confirma o seu carácter grosseiro, quando comparada com os resíduos anteriores. De facto, 99% do volume de partículas são maiores que 63µm.

Um leito de partículas deste material deixará um volume de vazios, estimado em cerca de 40%. Esta estimativa foi realizada de forma simples por adição de água até preencher todo o espaço livre numa coluna de material de volume conhecido. Este volume vazio pode ser preenchido por partículas mais finas (com LG) para assegurar maior compacidade estrutural.

Tabela 2.10 – Distribuição granulométrica da AF (estimada por laser: Coulter LS 230 – Fluid Module)

Fracção Granulométrica (%)			D ₅₀ (µm)
>63µm	2-63µm	<2µm	
99,0	0,75	0,25	379,6

2.2 Activadores

2.2.1 Hidróxido de Sódio

O activador principal utilizado, tendo em conta todo o estudo, foi o hidróxido de sódio (NaOH). O hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica é uma substância básica muito utilizada na indústria, principalmente no ramo dos detergentes. É produzido por electrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio.

O hidróxido de sódio utilizado foi fornecido pela Merck. Tem um pH a 20°C de aproximadamente 14, ponto de fusão aos 323°C, e solubilidade em água de 1090 gramas

por litro. Esta substância é rotulada como corrosiva, tendo uma elevada reactividade em água, originando reacções fortemente exotérmicas ^[63].

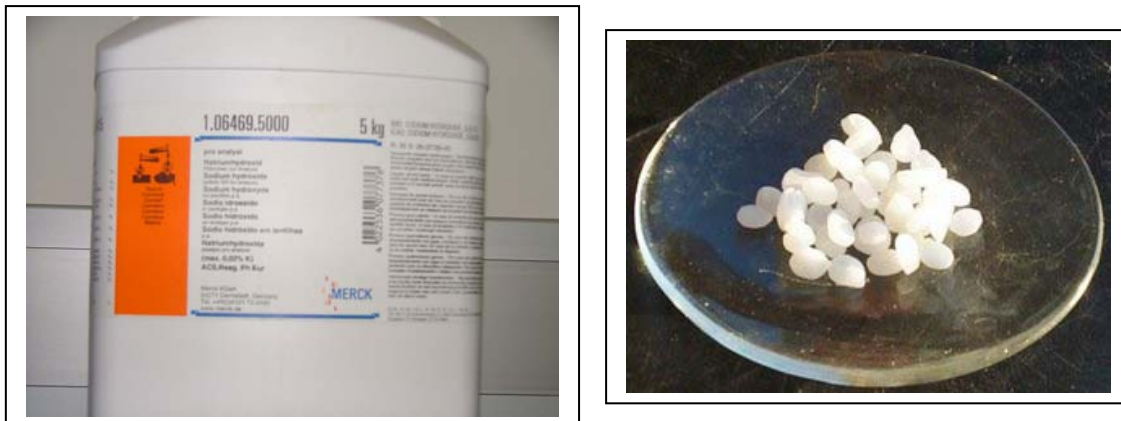


Figura 2.14 – Aspecto da Embalagem e do hidróxido de sódio utilizado

Este activador foi utilizado em soluções com diversas concentrações (5, 8, 10 e 12 molal).

2.2.2 Silicato de Sódio

O silicato de sódio (Na_2SiO_3), também é conhecido em inglês como “*water glass*”, foi geralmente utilizado em solução com o hidróxido de sódio. Recebido já em solução líquida da empresa Solvay Portugal, é uma substância alcalina com um pH de 11.

3 – ENSAIOS DE ACTIVAÇÃO ALCALINA

3 Ensaios de Activação Alcalina

Como foi descrito anteriormente, existem algumas regras fundamentais para que os compostos de alumino-silicatos reajam. Sabendo à partida que os resíduos agora testados não possuíam todas as características desejáveis (composição, finura, amorfismo), tentou-se de algum modo entender até onde se poderia ir em termos de mistura, amassadura e presa, assim como, que pequenas correcções poderiam ser introduzidas. Como tal, procedeu-se à execução de diversas composições. Numa primeira fase, de uma forma muito empírica, mas que permitiu entender algumas formas e métodos de trabalho e, numa segunda fase, de um modo mais cuidado.

As amostras preparadas agrupam-se em três grandes classes, reflectindo três fases distintas. Essas fases podem ser caracterizadas e rotuladas da seguinte forma:

- **Fase 1** (Amostras Primárias): Amostras preparadas com os resíduos praticamente em estado tal qual o recebido.
- **Fase 2** (Amostras Principais): Amostras preparadas aproveitando alguns dos resultados iniciais, tendo por base os resíduos utilizados na fase anterior, com introdução de um novo componente (pó de aspiração). Nestas amostras os resíduos sofreram processos de homogeneização e de preparação, (por exemplo crivagem e tratamento térmico - calcinação da lama de água). Estas amostras foram sujeitas a testes de resistência mecânica à compressão.
- **Fase 3** (Amostras de desempenho): Amostras, preparadas a partir das composições anteriores (Amostras principais), que mostraram melhor desempenho. Este grupo de amostras foi sujeito a uma série de processos de caracterização.

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os diferentes componentes utilizados nas formulações, assim como os respectivos códigos atribuídos. Nas tabelas seguintes serão apresentados os códigos, de forma a simplificar a construção das tabelas, assim como a leitura das mesmas.

Tabela 3.1 – Codificação dos materiais utilizados nas diferentes composições

Resíduo	Código
Lama de Granito normal (como recebida)	LG
Lama de Granito Calcinada a 750°C, 2 horas	LG-C7
Lama de Granito Calcinada a 800°C, 4 horas	LG-C8
Lama de Água normal (peneirada)	LDA
Lama de Água Calcinada a 1000°C durante 2 horas	LDA-C
Areia de Fundição	AF
Areia P500	AP5
Caulino Mibal	Mi
Pó de Aspiração	PA
Diatomite	D

Tabela 3.2 – Codificação dos activadores utilizados nas diferentes composições

Activador	Código
NaOH a 10 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 1:0,5	S10 ^{0,5}
NaOH a 10 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 1:1	S10 ¹
NaOH a 10 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 1:2	S10
NaOH a 5 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 1:2	S05
NaOH a 8 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 1:2	S08
NaOH a 12 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 1:2	S12
NaOH a 15 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 3:1	S15 ³
NaOH a 15 molal com Na ₂ SiO ₃ na razão 4:1	S15 ⁴
NaOH a 5 molal	N05
NaOH a 10 molal	N10
NaOH a 15 molal	N15
Na ₂ SiO ₃	Si

3.1 Fase 1 (Amostras Primárias)

Os provetes desta fase foram enformados na sua maioria em moldes de PVC, com 5,8cm de diâmetro e 2cm de altura.



Figura 3.1 – Moldes de PVC da fase 1

Cinco amostras foram enformadas num molde de 10cm de diâmetro e 10cm de altura. A figura 3.2 apresenta algumas amostras, assim como um pormenor da fase de moldação dos provetes.



Figura 3.2 – a) Amostras enformadas em molde de PVC, b) Aspecto de diversas amostras da fase 1

A codificação das composições desta fase é feita recorrendo a seis caracteres (#####). Toda a codificação das diversas composições desta fase inicia-se com a letra C (ex: C01N05). Os dois caracteres seguintes são referentes à numeração da composição (01 a 11), os três últimos caracteres representam o activador e respectiva concentração utilizada.

3.1.1 Objectivo:

Obter uma primeira impressão, grosseira, da potencialidade de geopolimerização dos resíduos, aprender os mecanismos de mistura, de moldação e desenformação.

3.1.2 Composições:

Nesta fase, foram elaboradas quarenta e duas (42) amostras distintas. Em termos gerais ensaiou-se a variação da concentração do activador, a percentagem de activador na mistura, a relação ponderal entre os resíduos (composições “mono-resíduo” até misturas de dois ou mais resíduos), a introdução de correctores do rácio molar entre alumina e sílica.

A tabela 3.3 representa as combinações ensaiadas durante esta fase do processo.

Tabela 3.3 – Composições ensaiadas e respectivos códigos

Código:	C01 N05	C01 N15	C01 S15 ³	C01 S15 ⁴	C02 N15	C02 S15	C03 N15	C04 N15	C04 S15 ³	C05 N15	C06 N15	C07 N15	C08 N15	C09 N15	C10 N15	C11 N15
LDA	X	X	X	X			X	X	X			X			X	X
LDA-C										X	X					
LG					X	X	X					X	X			
Mi								X	X	X		X	X	X		
AF															X	
AP5																X
N05	X															
N15		X			X		X	X		X	X	X	X	X	X	X
S15 ³			X			X			X							
S15 ⁴				X												

Como se pode verificar por uma análise rápida da tabela 3.3, foram testados os comportamentos de diferentes resíduos na presença de diversos activadores. Fixando os resíduos tentou-se modificar quer as concentrações do activador, quer a relação entre líquido e sólido. Como exemplo, apresenta-se a tabela 3.4, onde se tentou fazer a activação dos mesmos resíduos (LDA) com duas concentrações diferentes do mesmo activador. Em certos casos surge ainda uma numeração extra representando um provete em particular.

Tabela 3.4 – Tabela de composições C1N05 e C1N15

Amostra	Peso (g)	LDA (g)	NaOH (ml)	
			5M	15M
C01N05	50	50	20	-
C01N15	50	50	-	20

Neste caso verificou-se que ambas as amostras foram fáceis de compactar, contudo a mistura não foi simples. Com a amostra C01N15, as dificuldades foram maiores devido à formação de pequenos aglomerados de material. Contudo, após sete (7) dias de cura, os provetes não apresentavam grande consistência. Com estas duas primeiras abordagens verificou-se que havia dificuldades em activar desta forma as lamas de água isoladas, mas que a reactividade era superior com o hidróxido de sódio a quinze molal (15M).

Como citado anteriormente, também a relação entre líquido e sólido foi alvo de atenção. A tabela 3.5 traduz a preparação de cinco (5) composições em oito (8) amostras, unicamente com lamas de água (LDA), com variações da percentagem de hidróxido de sódio (NaOH) a 15 molal (N15) entre 22,5% e 70%.

Com este tipo de formulações constatou-se que em certas misturas eram ultrapassados os limites de quantidades de activador admissíveis na amassadura (ver figura 3.3). Por exemplo a amostra C02N15 possuía razão líquido/sólido excessiva. Nestas condições a mistura é facilitada, mas após moldação o produto não apresenta consistência e, após 7 dias de cura o grau de consistência pouco evolui.



Figura 3.3 – Amostra C02N15 com excesso de activador NaOH

Tabela 3.5 – Tabela de composições com variação da relação Líquido – Sólido

Código	Amostra	LDA (g)	NaOH 15M (ml)
C01N15	1	50	35
	2	50	22,5
	3	50	25
	4	50	27,5
	5	50	30
	6	50	25
	7	50	25
	8	50	17,5

Após a primeira abordagem com cada resíduo isolado, iniciou-se a fase de elaboração de amostras com misturas de resíduos (ver tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Composições formuladas com dois resíduos

Código	Amostra	LDA (g)	LG (g)	NaOH 15M (ml)
C03N15	1	70	30	50
C03N15	2	60	40	50

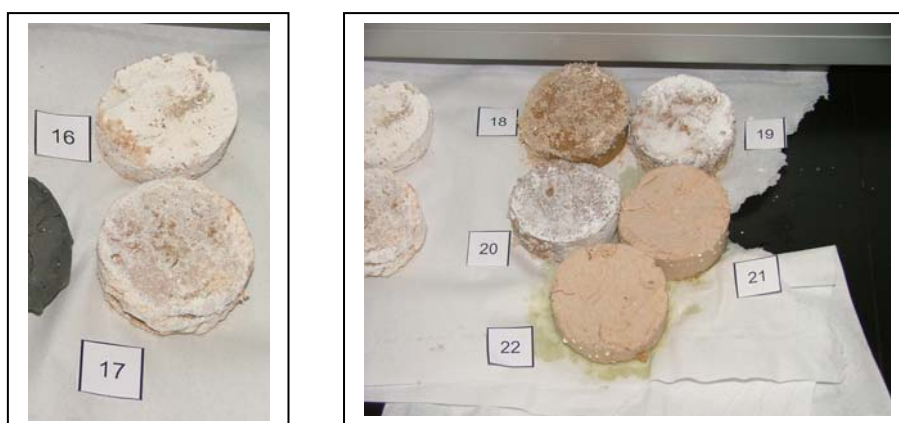


Figura 3.4 – Amostras com Misturas de Resíduos

Na figura 3.4 é visível a formação de sais à superfície das amostras. Não tendo obtido resultados suficientemente satisfatórios, foram preparadas amostras introduzindo um produto já testado no campo da geopolimerização, o caulino Mibal^[19]. Contudo este produto não é um resíduo, pelo que apenas foi utilizado para induzir o processo reactivo.

Nesta fase, e seguindo outros trabalhos ^[27,39,45] foram preparadas amostras em que o activador passou a ser uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com silicato de sódio (Na_2SiO_3), como se verifica na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Composições com introdução do activador S15³ e S15⁴

Amostra	LDA (g)	LG (g)	Mi (g)	N15 (ml)	Na_2SiO_3 (ml)
C02S15 ³	-	50	-	15	5
C04S15 ³	45	-	5	15	5
C01S15 ³	80	-	-	15	5
C01S15 ⁴	100	-	-	20	5

Tendo-se observado acentuada retracção após a cura, foram preparadas igualmente amostras incorporando um inerte, a areia. Como se indica na tabela 3.8, numa delas utilizou-se areia P500 (AP5) e noutra areia de fundição (AF), ou seja, um resíduo.

Tabela 3.8 – Composições com Areia

Código	LDA (g)	AF	AP5	NaOH 15M (ml)
C10N15	42.5	7,5	-	20
C11N15	42.5	-	7,5	20

Das amostras que qualitativamente endureceram melhor, foram preparados novos provetes. A tabela 3.9 representa essas composições.

Tabela 3.9 – Composições com melhores desempenhos da fase 1

Composição	LDA (g)	LG (g)	AF (g)	N15 (ml)	S15 (ml)
C10N15	212,5	-	22,5	80	-
C03N15	350	150	-	175	-
C01N15	300	-	-	80	-
C01S15	250	-	-	-	100
C10S15	212,5	-	37,5	-	100



Figura 3.5 – Aspecto dos provetes da tabela 3.9

3.1.3 Discussão dos Resultados

A utilização de activadores, de baixa concentração não induz a reactividade necessária. Ao contrário, o uso da concentração 15 molal provoca uma extensa formação de sais à superfície das amostras, como pode ser visualizado nas figuras 3.3 e 3.4. A solução resultante da mistura de hidróxido de sódio com silicato de sódio parece, nesta fase, ser mais activa, sendo este o activador que servirá de base à maioria das amostras preparadas nas fases posteriores.

Quanto aos resíduos, verifica-se elevada reactividade da lama de água, tanto antes mas sobretudo após calcinação. Esta reactividade dever-se-á essencialmente à elevada concentração de óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio, induzindo à formação de compostos C-S-H. Por outro lado, a inclusão da lama de granito tal qual é recebida não introduz nenhuma vantagem, pois este resíduo comporta-se como inerte. Tendo em conta o elevado grau de cristalinidade da lama de granito (LG), como se observa no respectivo DRX, este comportamento não é estranho. A figura 3.6 apresenta alguns provetes à base de lama de granito (LG) onde se constata a presa insuficiente.

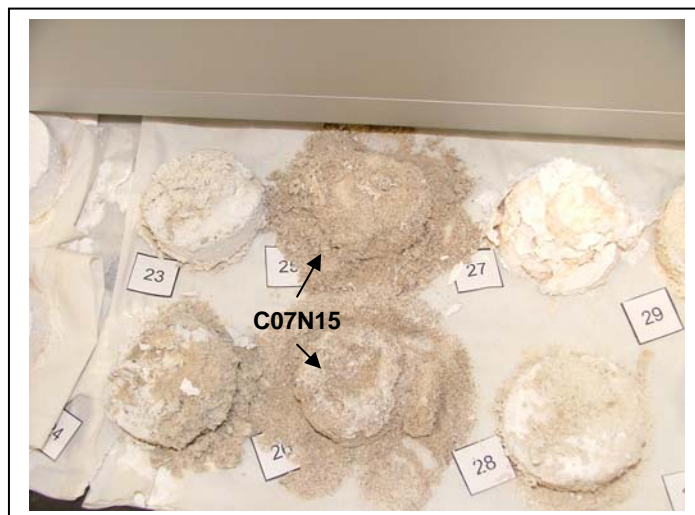


Figura 3.6 – Amostra C07N15, provete 25 e 26, base LG, sem presa completa

Finalizando, desta fase primária pode intuir-se ser relevante: (i) o teor relativo de alumina e sílica; (ii) a natureza e concentração do activador; (iii) relação L/S; no endurecimento. Nem sempre é fácil preparar amostras com as composições predefinidas, devido à grande absorção de líquido por parte de alguns materiais; em particular as lamas de água calcinadas. É necessário usar excesso de activador, que gera depois extensa formação de sais na superfície das amostras, pelo que a cura controlada será vantajosa e útil.

À semelhança do vulgar betão, o uso de inerte revela-se fundamental para combater a retracção das amostras em cura.

3.2 Fase 2 (Amostras Principais)

Como já foi referido, designa-se por “*Amostras Principais*” as amostras preparadas aproveitando resultados da fase inicial, em termos de método de execução, mistura e moldação. Nestas amostras os resíduos sofreram processos de homogeneização (por exemplo crivagem para a areia de fundição e lamas de água) e de preparação, como por exemplo tratamento térmico (calcinação das lamas de água), sendo esta a principal diferença relativamente à fase anterior.

Os principais intervenientes desta fase foram os resíduos base (lamas de água, de granito e areia de fundição), assim como o pó de aspiração. A introdução do pó de aspiração tem essencialmente o objectivo de melhorar a presa das misturas, em correlação com outros trabalhos já realizados no departamento de Engenharia Cerâmica

e do Vidro da Universidade de Aveiro ^[26]. Também se prepararam provetes onde, pelos motivos explanados adiante, se introduziram compostos para correcção dos rácios de óxidos. Testaram-se então muitas variáveis (tipo de resíduos, correctores, concentrações e soluções de activadores). Nesta etapa de preparação de amostras, houve a intenção de ensaiar diversas composições, modificando os resíduos, o activador e as condições de cura.

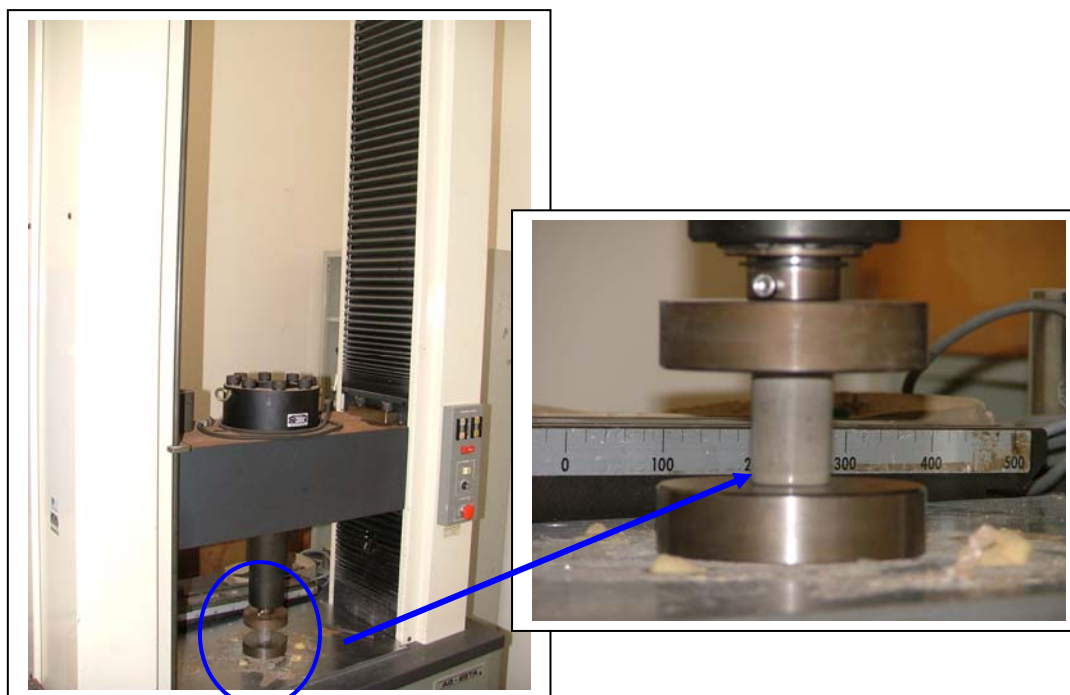


Figura 3.7 – Máquina de Ensaio de Resistência à Compressão

Os provetes foram sujeitos a testes de resistência mecânica à compressão. O ensaio foi realizado recorrendo à máquina de testes universais Shimadzu – Autograph AG-25 TA (figura 3.7). Foi esta determinação que aferiu o potencial das composições testadas.

Nesta fase as regras de codificação são similares às utilizadas na fase 1. Contudo e de forma a diferenciar as composições o primeiro carácter será agora o *K* (ex: K01S10).

3.2.1 Objectivo:

De um modo sucinto, o objectivo desta fase foi a de experimentar diferentes composições, modificar os resíduos de base, as percentagens e o estado de cada um, assim como o efeito do tipo de activador. Com este jogo de mistura de ingredientes, esperava-se obter uma compreensão do fenómeno da activação alcalina neste tipo de

materiais, assim como obter um conjunto de composições otimizadas, para servirem de base ao estudo mais aprofundado, de avaliação do desempenho de múltiplas características.

Os moldes utilizados nesta fase foram distintos da primeira. Para uma melhor moldação e compactação da pasta, utilizaram-se tubos poliméricos (figura 3.8), com 3cm de diâmetro e 4,9cm de altura.



Figura 3.8 – Molde utilizado nesta fase

3.2.2 Composições:

Como já foi referido, alguns resíduos sofreram processos de tratamento, incluindo calcinação e peneiração. A tabela 3.10 apresenta o total de amostras preparadas, com a respectiva codificação.

Tabela 3.10 – Composições testadas na 2ª fase do trabalho e respectivos códigos

	K01 S10	K01 N10	K02 N10	K02 S10	K02 Si	K02 S10 ¹	K03 Si	K04 S10	K05 S10	K05 S10 ¹	K05 N10	K06 S10	K07 S10	K07 S10 ^{0.5}	K08 S10	K08 S10 ¹	K09 S10	K09 S10 ¹	K10 S10	K10 S10 ¹	K11 S10	K11 S10 ¹	K12 S10	K13 S10	K14 S10	K15 S10	K16 S10
LG							X																	X			
LG-C7	X	X	X	X	X	X																	X		X		
LG-C8															X	X										X	
LDA	X	X						X				X															
LDA-C			X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X							X
AF	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X			X	X			X	X	X	X		X	X	X	X
PA																							X	X	X		X
D																	X	X	X	X	X	X					X
S10 ^{0.5}														X													
S10 ¹						X				X						X		X		X		X					
S10	X			X				X	X			X	X		X		X		X		X		X	X	X	X	X
S05																											
S08																											
S12																											
N10		X	X								X																
Si					X		X																				

Nesta altura voltou-se a testar a influência do tipo, quantidade e concentração de activador, como se pode visualizar na tabela 3.11. Avaliou-se a resistência à compressão normal (σ_{RCN}) e diametral (σ_{RCD}).

Tabela 3.11 – Variação da quantidade de activador S10 em Amostras K01S10

Código das amostras: K01S10			Provete	σ_{RCN} (MPa)	σ_{RCD} (MPa)
Composição (g)	Activador (g)	L/S			
LDA: 50 LG-C7: 50 AF: 200	S10	93	0,31	1	0,28
				2	1,62
				3	0,14
				4	0,08
				5	0,72
		80	0,27	6	1,12
				7	2,30
				8	0,36
				9	2,68
				10	0,19

Nesta primeira abordagem, resulta evidente o efeito da quantidade relativa de activador. O desempenho é melhor com a relação L/S inferior (0,27). Contudo, todos os resultados para a resistência à compressão, apresentados na tabela 3.11, são modestos.

A tabela 3.12 mostra resultados de amostras preparadas com diferentes relações L/S.

Tabela 3.12 – Variação da relação L/S em amostras K07S10

L/S	Composição (g)	Activador (g)	Código	Condição de Cura	σ_{RCN} (MPa)
2,11	19	40	K07S10	5 dias 65°C/98% Hr	4,5
1,59	19	30,2			6,69
1,36	30	40,8			Partiu

Foi igualmente testada a natureza/composição de activador, como foi referido anteriormente. Nas tabelas 3.13 a 3.15, comparam-se resultados obtidos com o activador S10 (Hidróxido de Sódio a 10 molal com Silicato de Sódio, na razão 1:2), com os que resultam do uso de activador N10 (Hidróxido de Sódio a 10 molal), e do activador S10¹ (Hidróxido de Sódio a 10 molal com Silicato de Sódio, na razão 1:1). Mantiveram-se as condições de cura. Resulta evidente o forte efeito do tipo de activador utilizado. O activador S10 revelou-se o mais adequado para as misturas em estudo.

Tabela 3.13 – Efeito da natureza do activador na composição K01- S10 e N10

Composição (g)	Código das Amostras	Activador (g)	Provete	σ_{RCN} (MPa)	σ_{RCD} (MPa)
LDA: 50 LG-C7: 50 AF: 200	K01S10	S10	80	1	1,12
				2	2,30
				3	0,36
				4	2,68
				5	0,19
	K01N10	N10	80	1	Cura Insuficiente
				2	
				3	
				4	
				5	

Tabela 3.14 – Efeito da natureza do activador na composição K02 - S10 e N10

Composição (g)	Código das Amostras	Activador (g)	Condição de Cura	σ_{RCN} (MPa)
LDA-C: 12,5 LG-C7: 12,5 AF: 50	K02S10	S10	5 dias 65°C/98%Hr	6,99
		N10		0,80
	K02N10	N10		

Tabela 3.15 – Efeito da natureza do activador na composição K05 - S10¹ e N10

Composição (g)	Código das Amostras	Activador (g)	Condição de Cura	σ_{RCN} (MPa)
LDA-C: 45 AF: 3	K05S10¹	S10 ¹ 62	5 dias 65°C/98%Hr	4,79
	K02N10	N10 47		1,11

Após uma série de ensaios e tentativas, optou-se pela utilização do activador S10 (NaOH a 10 molal com Na₂SiO₃ na razão 1:2). Contudo, em fase posterior, o efeito da concentração de hidróxido de sódio foi novamente testada.

Também a influência dos componentes sólidos foi analisada. Por exemplo, no caso seguinte foi estudado o efeito da calcinação da lama de água (LDA). As condições de cura foram uma vez mais mantidas.

Tabela 3.16 – Efeito da natureza do activador e dos resíduos (N10 e S10 - LDA e LDA-C)

Composição (g)	Código	Activador (g)		Provete	Condição de Cura
LDA: 50 LG-C7: 50 AF: 200	K01N10	N10	80	1	7 dias 60°C
				2	7 dias Amb
				3	7 dias Amb
				4	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
				5	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
LDA-C: 50 LG-C7: 50 AF: 200	K02N10	N10	100	1	7 dias 60°C
				2	7 dias Amb
				3	7 dias Amb
				4	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
				5	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
LDA: 50 LG-C7: 50 AF: 200	K01S10	S10	80	1	7 dias 60°C
				2	7 dias Amb
				3	7 dias Amb
				4	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
				5	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
LDA-C: 50 LG-C7: 50 AF: 200	K02S10	S10	180	1	7 dias 60°C
				2	7 dias Amb
				3	7 dias Amb
				4	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr
				5	5 dias Amb+2 dias 20°C/50% Hr

Apesar de se ter estipulado que as quantidades de activador a utilizar seriam as mesmas, o uso de lamas de água calcinadas, obrigou a aumentar essa quantidade. É notório que para se poder efectuar a mistura dos componentes quando na presença de

LDA-C a porção de activador gasta é sempre superior. A presença de cal é responsável por esta demanda.

Tabela 3.17 – Resultados da resistência à compressão das composições tabela 3.16 (Variação LDA/LDA-C)

Código/Provete	σ_{RCN} (MPa)	σ_{RCD} (MPa)	Código/Provete	σ_{RCN} (MPa)	σ_{RCD} (MPa)
K01N10-1	Cura Insuficiente		K01S10-1	1,12	-
K01N10-2			K01S10-2	2,30	-
K01N10-3			K01S10-3	-	0,36
K01N10-4			K01S10-4	2,68	-
K01N10-5			K01S10-5	-	0,19
K02N10-1	1,54	-	K02S10-1	Cura Insuficiente	
K02N10-2	0,46	-	K02S10-2	0,74	-
K02N10-3	-	0,045	K02S10-3	-	0,16
K02N10-4	1,92	-	K02S10-4	0,25	-
K02N10-5	-	0,15	K02S10-5	-	0,038

Apesar das dificuldades descritas anteriormente, no que diz respeito à quantidade de activador predefinida, ao analisar a tabela 3.17 verifica-se mais uma vez, que a utilização do activador S10, resulta geralmente em composições com consistência. Contudo todas elas têm um desempenho mecânico modesto.

Tabela 3.18 – Efeito da influência da natureza das lamas de água (LDA)

Composição (g)	Activador (g)	Código	Condição de Cura	σ_{RCN} (MPa)
LDA: 100 AF: 15,2	82,4	K04S10	10 dias 60°C	2,51
			10 dias 60°C	1,36
			10 dias Amb	1,91
			10 dias Amb	2,10
LDA: 90	72,9		1 dia Amb+2 dias 65°C/98%Hr	1,63
AF: 5,5				2,59
LDA-C: 90	150,6	K05S10		6,28
AF: 5,5				

Por comparação entre os provetes de composição K04S10 e K05S10 verifica-se que a introdução de lamas de água calcinadas (LDA-C) favorece o endurecimento e aumenta a resistência à compressão. O provete do conjunto K05S10 não se conseguiu

ensaiar, uma vez que a presa é rápida, inviabilizando a moldação. É mais uma prova do incremento de reactividade induzida pela calcinação.

Tabela 3.19 – Variação das razões entre LDA e LDA-C

Código	LDA (g)	LDA-C (g)	AF	S10 (g)	Cura	σ_{RCN} (MPa)
K06S10	22,5	22,5	2,75	80	2 dias 65°C, 98%Hr	2,15
	35	15	2,75	60	2 dias 65°C, 98%Hr	2,09

Como se pode concluir ao analisar a tabela 3.19, o efeito da introdução de mais ou menos LDA-C não altera o desempenho mecânico das amostras. Contudo, e mais uma vez existe uma variável involuntária: a quantidade de activador não se conseguiu fixar.

Tabela 3.20 – Análise da influência do LG-C7 e LG-C8

Composição (g)	Activador (g)	Código	Condição de Cura	σ_{RCN} (MPa)
LG-C7: 25	78,2	K01S10	5 dia Amb+2 dias 65°C/98%Hr	0,87
LDA-C: 25				0,49
AF: 100				
LG-C8: 25	86,5	K08S10	5 dia Amb+2 dias 65°C/98%Hr	1,25
LDA-C: 25				0,40
AF: 100				

A calcinação a temperatura superior da lama de granito, não introduz melhorias significativas no desempenho, como se verifica pela análise da tabela 3.20.

De forma a melhorar os resultados, foram usados novos materiais correctores do teor em sílica. Com o uso da diatomite (rocha sedimentar siliciosa biogénica), os valores da resistência à compressão melhoraram (tabela 3.21).

Tabela 3.21 – Análise da influência do corrector D

Composição (g)	Activador (g)	Código	Condição de Cura	σ_{RCN} (MPa)
LDA-C: 25 D: 1,3	S10 45,8	K09S10	7 dias Temperatura Ambiente	8,56
				9,39
LDA-C: 25 D: 1,3	S10 ¹ 42,2	K09S10¹	7 dias Temperatura Ambiente	7,22
				7,00
LDA-C: 25 D: 1,3 AF: 50	S10 43,6	K10S10	7 dias Temperatura Ambiente	4,17
				3,24

3.2.3 Discussão dos Resultados

Mais uma vez se verificou que as composições à base de lama de água calcinada (LDA-C) são as mais interessantes. Sem correctores, conseguiram-se atingir valores de 6.28, 6.69 e 6.99MPa. Com a introdução de Diatomite (D), os valores da resistência, de provetes sujeitos a cura durante 7 dias em condições ambiente foram de 7.00, 7.22, 8.56 e 9.39MPa. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou como activador a solução S10 (Hidróxido de Sódio a 10Molal + Silicato de Sódio na razão 1:2).

Como a diatomite não é um resíduo industrial; procurou-se um outro corrector de composição, com esta proveniência. Como tal, foi necessário encontrar um corrector, ou um componente que funcionasse como tal. A escolha recaiu sobre pó de aspiração resultante do processo de produção de agregados leves de argila expandida.

3.3 Fase 3 (Amostras de Desempenho)

Esta é a fase basilar do trabalho, uma vez que as composições agora tratadas serão alvo de análise e caracterização completa. Contudo neste capítulo, só serão apresentados os resultados de resistência à compressão.

Nesta fase foi possível submeter os provetes a condições de cura controlados (temperatura e humidade), através da utilização da estufa Fitoclima 300 EDTU, do departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro (DEC - UA). Utilizou-se

apenas activador S (hidróxido de sódio com silicato de sódio na relação 1:2). Os resíduos testados são o pó de aspiração, as lamas de água calcinadas, a areia de fundição e a lama de granito. Estes dois últimos funcionaram como inertes enquanto os dois primeiros como ligantes.

A figura 3.8 mostra um conjunto de provetes desta fase.

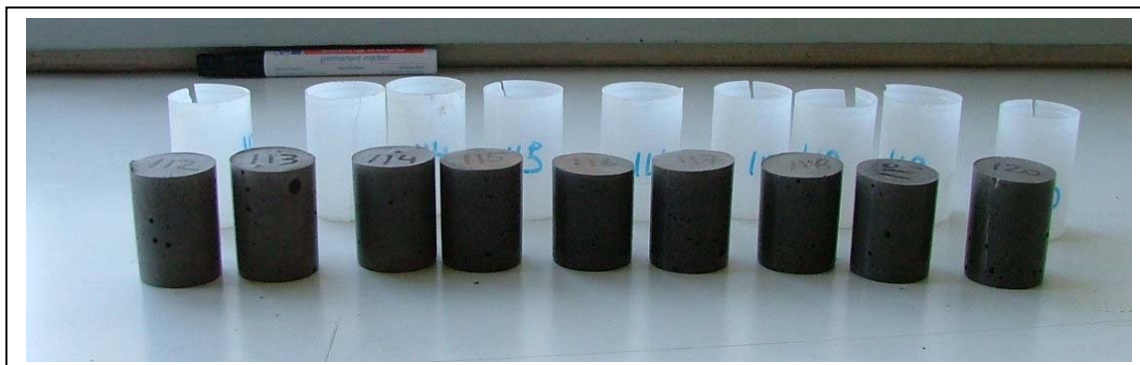


Figura 3.8 – Aspecto geral de alguns provetes da fase 3

A codificação destas amostras é composta por 5 caracteres #####, em que os dois primeiros classificam por ordem sequencial as misturas (M1, M2, M3, M4), o terceiro carácter determina as condições de cura (*E* para estufa, com temperatura e humidade controlada, e *A* para condições ambiente) e os dois últimos a concentração do hidróxido de sódio (05, 08 e 12 molal) utilizado na solução activadora com o silicato de sódio, na relação de 1:2. Por exemplo a amostra M2E12 corresponde à mistura 1 (ligante constituído por 1 parte de LDA-C e 1 parte de PA), curada em estufa (temperatura de 65°C e humidade relativa de 98%), tendo-se utilizado como activador uma solução de hidróxido de sódio a 12 molal com silicato de sódio na razão de 1:2. Os provetes com óxido de crómio incorporado são apresentados como M5A12, uma vez que foram curados durante 7 dias à temperatura ambiente, e a concentração do hidróxido de sódio utilizado no activador foi de 12 molal. A tabela 3.22 apresenta as composições testadas.

Tabela 3.22 – Codificação das Amostras da fase 3

Activador S (g)	PA (g)	LDA-C (g)	AF+LG (g)	Código		
				Estufa	Ambiente	
5m	60	25	25	100	M1E05	M1A05
8m	60	25	25	100	M1E08	M1E08
12m	60	25	25	100	M1E12	M1A12
12m	60	30	20	100	M2E12	-
12m	60	35	15	100	M3E12	M3A12
12m	60	40	10	100	M4E12	-
12m	60	25	25	100	-	M5A12

3.3.1 Objectivo:

Além da característica da resistência à compressão, os provetes foram analisados por diversas técnicas (ver secção 3.4), de forma a compreender as reacções de geopolimerização, e obter uma completa classificação do produto. A figura 3.9 detalha o aspecto de um provete desta fase submetido ao ensaio de compressão.



Figura 3.9 – Aspecto geral dum provetes da fase 3 submetido ao ensaio de compressão

3.3.2 Composições:

De acordo coma tabela 3.22 testou-se a influência da concentração do activador, assim como a variação dos teores em sílica e alumina nas composições.

O efeito da concentração de activador está ilustrado na tabela 3.23, que confirma o incremento da resistência à compressão.

Tabela 3.23 – Influência da concentração do NaOH na mistura M1

	Activador	Cura	Código	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	σ_{RCN} (MPa)
PA	S05	7 dias Ambiente	M1A05	3,88	0,012	0,046	5,62
LDA-C	S08		M1A08				6,71
Inerte	S12		M1A12				7,09

A tabela 3.24 reflecte o efeito das alterações de composição das amostras.

Tabela 3.24 – Influência da variação percentual dos resíduos

PA (g)	LDA-C (g)	Inerte (g)	Activador (g)	Cura	Código	σ_{RCN} (MPa)
25	25	100	S12 60	48h 98% Hr 65°C	M1E12	17,87
30	20	100			M2E12	14,36
35	15	100			M3E12	13,89
40	10	100			M4E12	8,41

De um modo geral o aumento do teor relativo de pó de aspiração (PA) origina a diminuição da resistência à compressão.

As condições de cura foram igualmente alvo de investigação (tabela 3.25). Alguns provetes curaram durante 7 dias em condições ambiente, enquanto outros foram colocados em câmara climática, à temperatura de 65°C e humidade relativa de 98%, durante 48 horas. A activação térmica, obviamente, acelera o processo de cura. As condições influenciam em muito os valores de resistência à compressão.

Tabela 3.25 – Influência das condições de cura

		Activador	Condições de Cura	Código	σ_{RCN} (MPa)
PA: 25 (g)	S12 60 (g)		7 dias Ambiente	M1A12	7,09
LDA-C: 25 (g)			48h 98% Hr e 65°C	M1E12	17,87
Inerte: 100 (g)					

Tabela 3.26 – Variação dos rácios molares e das resistências

ActivadorCuraCódigo				SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	σRCN
				[3,3 – 4,5]	[0,20 – 0,48]	[0,8 – 1,6]	(MPa)
				Relação molar nos ligantes			
PA LDA-C Inerte	S05	48h 98%Hr e 65°C	M1E05	3,88	0,012	0,046	12,94
	S08		M1E08	3,88	0,012	0,046	16,29
	S12		M1E12	3,88	0,012	0,046	17,87
			M2E12	4,05	0,012	0,046	14,36
			M3E12	4,20	0,013	0,053	13,89
			M4E12	4,33	0,013	0,056	8,41

Com os resultados da tabela 3.26 procura-se estudar o efeito das razões molares. A relação Sílica – Alumina está dentro do intervalo ideal de geopolimerização. Contudo, verifica-se o incremento da resistência quando os valores da relação Sílica – Alumina são mais centrados, em relação ao intervalo óptimo: 3,3 a 4,5. Por outro lado, é notório o não cumprimento da “regra” dos rácios do óxido de sódio ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$). A quantidade de óxido de sódio (Na_2O) é baixa em todas as amostras, relativamente ao intervalo óptimo apresentado na tabela 1.2. Contudo este facto pode ser corrigido com a utilização do activador S. Na verdade, este é o procedimento normal de activação de alumino-silicatos, como por exemplo o metacaulino ^[28,33], também muito pobre em sódio.

Desta mesma tabela, pode observar-se que o aumento de concentração do hidróxido de sódio de 8 molal para 12 molal não origine aumento acentuado nos valores de resistência à compressão como o que se regista com o de 5 molal para 8 molal. Este facto parece indicar que a concentração óptima será de 8 a 10 molal. Concentrações superiores acarretam um aumento do custo e maior formação de sais solúveis, principalmente carbonato de sódio ^[33,64].

Testou-se ainda uma composição (tabela 3.27) no confinamento de óxido de crómio (Cr_2O_3), procurando confirmar indicações bibliográficas que indicam esta potencialidade dos geopolímeros. A análise deste tema será apresentada no capítulo seguinte.

Tabela 3.27 – Amostras testadas no confinamento de Cr_2O_3

	Activador	Condições de Cura	Código	σ_{RCN} (MPa)
PA: 25 (g)				
LDA-C: 25 (g)	S12	7 dias Ambiente	M5A12	5,84
Inerte: 100 (g)	60 (g)			
Cr_2O_3 : 15 (g)				

A composição M5A12 obteve um desempenho inferior da composição análoga, sem o contaminante, a M1A12 ($\sigma_{\text{RCN}} = 7,09\text{MPa}$). Esta introdução de óxido de crómio (Cr_2O_3) não foi drástica em termos mecânicos, para a amostra.

3.3.3 Discussão de Resultados

Os resultados obtidos foram algo encorajadores. Obtiveram-se valores de resistência à compressão superiores a 15MPa, e verificou-se que a lama de água calcinada (LDA-C) é o componente de maior potencialidade para a geopolimerização, devido à formação de ligações C-S-H. Em termos de rácio sílica/alumina, o aumento da quantidade de LDA-C, acarreta a aproximação do limite inferior do intervalo óptimo, ou seja, o enriquecimento em alumina parece determinante na melhoria da resistência à compressão, como já foi referido por outros autores ^[28,33,64]. As condições de cura são igualmente importantes. As amostras com melhor desempenho foram sujeitas a análises complementares (ver capítulo 3.4) para tentar esclarecer os fenómenos responsáveis pelo comportamento.

3.4 Caracterização do Produto

Os provetes foram avaliados através da difracção de raios-x (DRX – Rigaku Geigerflex D/Max – Series), microscopia electrónica de varrimento (MEV/SEM – x), espectroscopia Raman (Raman – Bruker RFS 100/S), assim como através de ensaios de lixiviação segundo a norma DIN 38414-S4, no caso em que se estudou o poder de confinamento de espécies potencialmente tóxicas (Cr_2O_3).

A tabela 3.28 recorda os rácios dos óxidos relevantes para a geopolimerização.

Tabela 3.28 – Rácios dos óxidos relevantes para as misturas caracterizadas

Mistura	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
M1	3,88	0,012	0,046
M2	4,05	0,012	0,046
M3	4,20	0,013	0,053
M4	4,33	0,013	0,056

A reconstrução estrutural de uma matriz bidimensional baseada em materiais argilosos (pobre em elementos alcalinos e alcalino-terrosos) numa matriz tridimensional requer a adição externa de agentes alcalinos, normalmente através de uma solução à base de um sal.

A tabela 3.29 recorda os resultados, de resistência à compressão, obtidos pelas amostras da fase 3, e que são aqui caracterizados pelas diferentes técnicas.

Tabela 3.29 – Resistências à compressão

Amostra	σ_{RCN} (MPa)	Amostra	σ_{RCN} (MPa)
M1E05	12,94	M2E12	14,36
M1E08	16,29	M3E12	13,89
M1E12	17,87	M3A12	4,00
M1A12	7,09	M4E12	8,41
		M5A12	5,84

3.4.1 Difracção de Raios-X

Os provetes da tabela 3.29 foram analisados por difracção de raios-x, para identificar as fases existentes e, dessa forma, tentar explicar as diferenças de comportamento mecânico. A figura 3.10 apresenta os espectros das amostras após cura. Verifica-se não existirem diferenças significativas entre elas, apesar dos valores distintos de resistência à compressão (tabela 3.29).

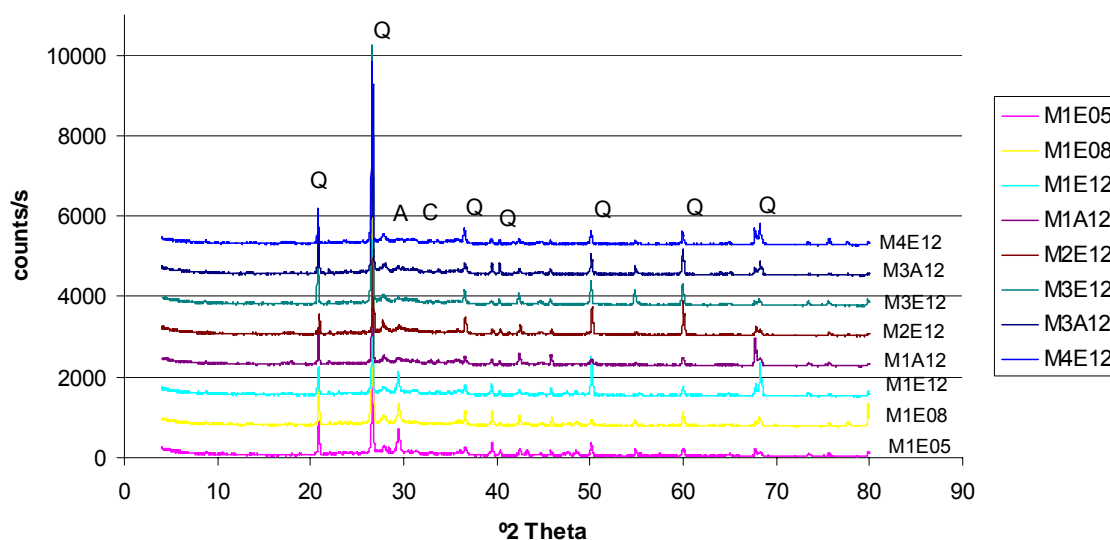


Figura 3.10 – Espectros de DRX dos provetes M1E05, M1E08, M1E12, M1A12, ME12, M312, M3A12, M4E12 (A – Albite; C – Calcite; Q – Quartzo)

As principais fases cristalinas são o quartzo, a albite e a calcite. Estas fases estão igualmente presentes nas matérias-primas, pelo que se confirma que a geopolimerização gera maioritariamente fases amorfas [6,28,33,34,64]. Contudo, verifica-se que as amostras

com melhor desempenho mecânico desta fase (M1E08, M1E12), possuem maior teor relativo de calcite ou maior grau de cristalinidade, em consequência da carbonatação do hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Como nos cimentos comuns, a carbonatação é tanto mais extensa quanto maior o grau/tempo de endurecimento (presa) ^[64,65], contribuindo para o aumento da resistência mecânica a longo prazo.

3.4.2 Raman

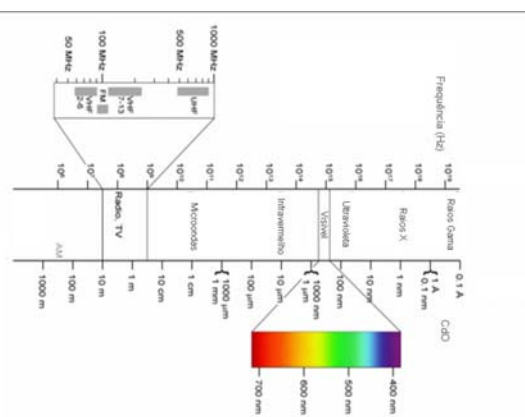
Não tendo conseguido obter respostas contundentes com a difracção de raios-x, foram realizadas análises de espectroscopia Raman, tal como se pratica no estudo de cimentos e clínquer, para seguir o processo de hidratação. Contudo, não é fácil comparar resultados, pois a família de materiais cimentícios é grande e a base de dados com informações relevantes é muito incompleta ^[66].

O equipamento disponível no departamento de Química da Universidade de Aveiro (figura 3.9), Bruker RFS 100/S, funciona em comprimentos de onda próximos do vermelho (luz visível) e do infra vermelho, utilizando um laser Nd:YAG com comprimento de onda de 1064nm. Confirmaram-se, numa primeira instância, as fases cristalinas detectadas por DRX.

Nota: Nd:YAG é o acrónimo em inglês, para o cristal sintético resultante da fusão de Ítrio (^{39}Y) com Alumina (Al_2O_3) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, dopado com Neodímio (^{60}Nd), Yttrium Aluminium Garnet.



a)



b)

Figura 3.11 – a) Espectrómetro de Raman Bruker RFS 100/S, b) Espectro Electromagnético

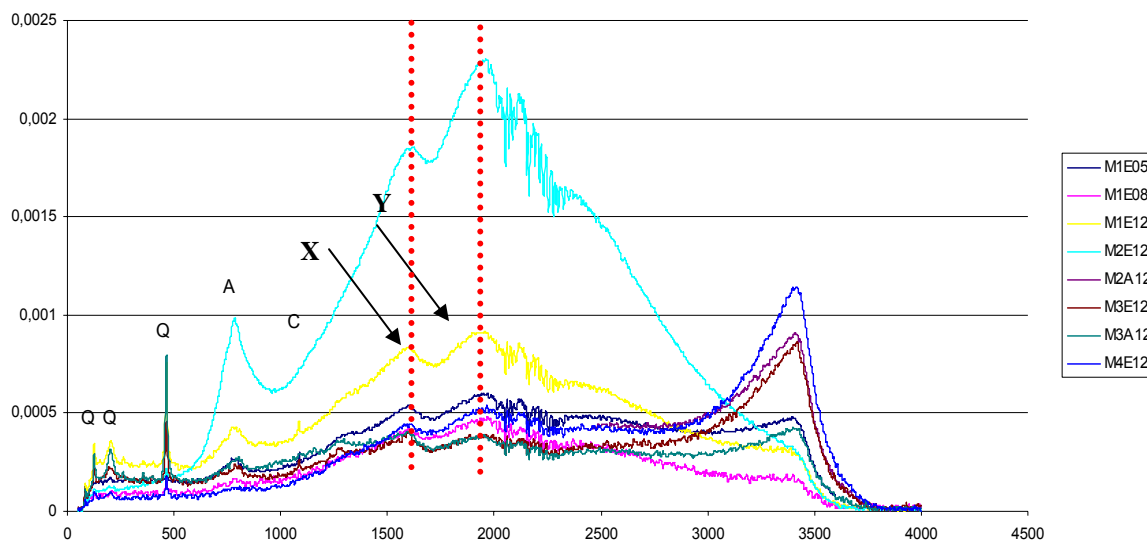


Figura 3.13 – Espectros Raman dos provetes M1E05, M1E08, M1E12, M1A12, ME12, M312, M3A12, M4E12 (A – Albite; C – Calcite; Q – Quartz; X – Incógnito; Y - Incógnito)

Através desta técnica apenas foi possível identificar os picos relativos à albite, calcite e quartz (SiO₂).

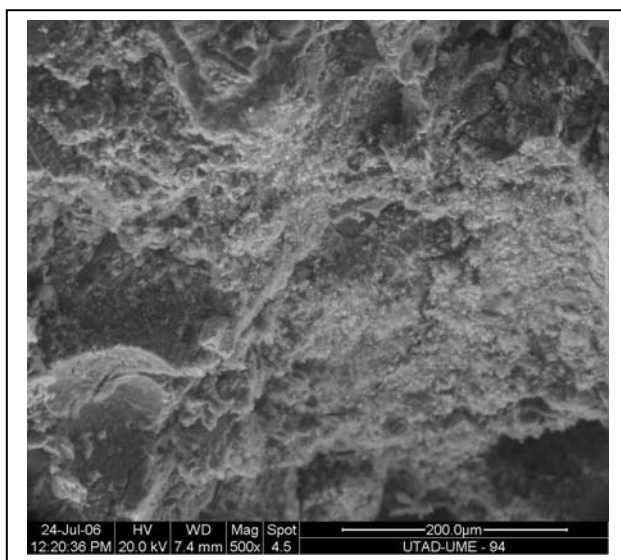
Esperava-se conseguir identificar compostos C-S-H, não detectados por difracção de raios-x devido ao seu elevado grau de amorfismo. Vários autores descrevem a técnica de espectroscopia Raman como sendo ideal para caracterizar os compostos amorfos C-S-H [66,67]. Como foi referido na secção 1.2.1, a presença de óxido de cálcio origina a formação de compostos C-S-H. Talvez os picos etiquetados por X e Y (zona dos 1590 a 1960 cm⁻¹), sejam atribuíveis aos compostos C-S-H, embora não haja certeza absoluta no momento actual, uma vez que não se encontraram referências para esses valores. O ruído de fundo é elevado e os picos pouco definidos, características dos materiais amorfos [66,68]. Na hidratação do cimento Portland, certos autores [66] atribuem os picos na região dos 600-700 cm⁻¹ aos compostos C-S-H, mas os compostos amorfos C-S-H podem também surgir na região 900-1000 cm⁻¹ [66].

3.4.3 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV/SEM)

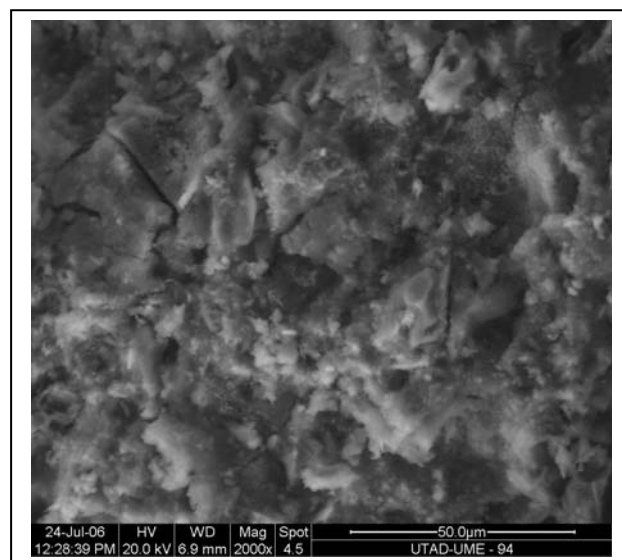
Através da microscopia electrónica de varrimento foi possível a obtenção de imagens da microestrutura das amostras. As figuras seguintes são referentes a essas análises. Todavia não foi possível efectuar as análises químicas em simultâneo, devido à inoperacionalidade do equipamento. A tabela 3.30 faz um pequeno ponto recapitulativo sobre as características principais das amostras em causa.

Tabela 3.30 – Amostras (e características principais) sujeitas a SEM

Activador	Cura	Código	Peso (g)			σ RCN (MPa)
			LDA-C	PA	Inerte	
S05	48h 98% H_r e 65°C	M1E05	25	25	100	12,94
S08		M1E08	25	25	100	16,29
S12		M1E12	25	25	100	17,87
		M2E12	20	30	100	14,36
		M3E12	15	35	100	13,89
		M4E12	10	40	100	8,41
	7 días ambiente	M1A12	25	25	100	7,09
	M3A12	15	35	100	4,00	



a)



b)

Figura 3.14 – Amostra M1E05 – zona de fractura – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

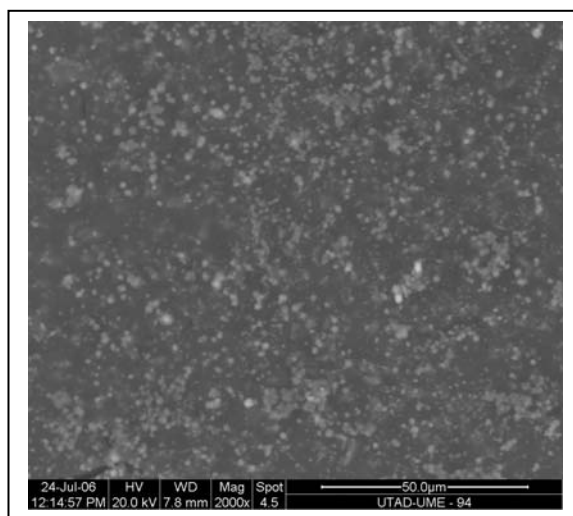


Figura 3.15 – Amostra M1E05 – zona superficial – Ampliação de 2000X

Pela análise das figuras 3.14 a) e b) não se consegue deslindar nenhum pormenor indicativo do comportamento obtido ($\sigma_{RCN}=12,94\text{MPa}$). Na superfície da amostra M1E05 verifica-se a formação de alguns cristais de sal (figura 3.15).

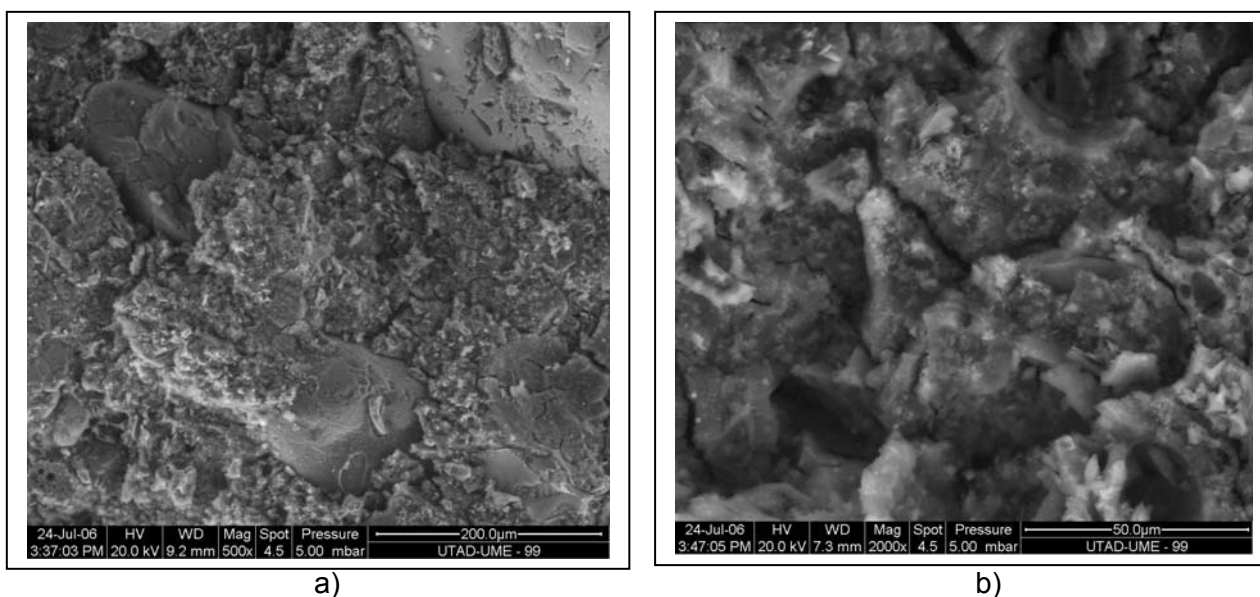


Figura 3.16 – Amostra M1E08 a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

Por comparação com as imagens apresentas na figura 3.14, a figura 3.16 é muito idêntica, quer na ampliação de 500 vezes, quer na ampliação de 2000 vezes.

A figura 3.17 relativa à superfície da amostra M1E08 apresenta igualmente a formação de pequenos cristais de sal.

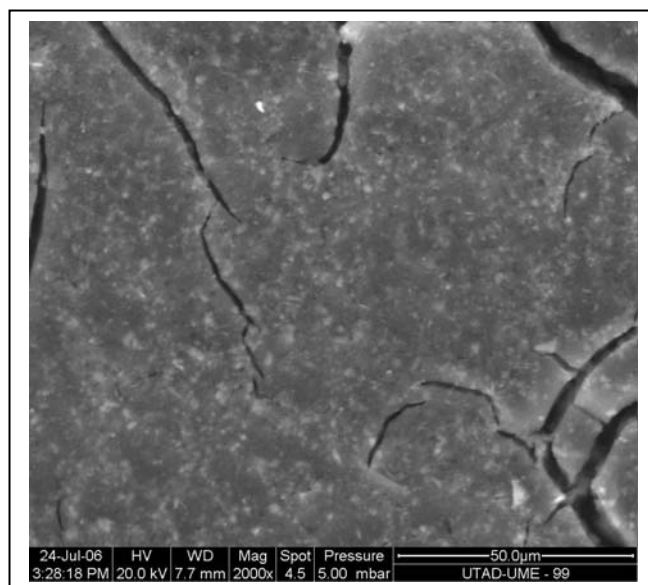
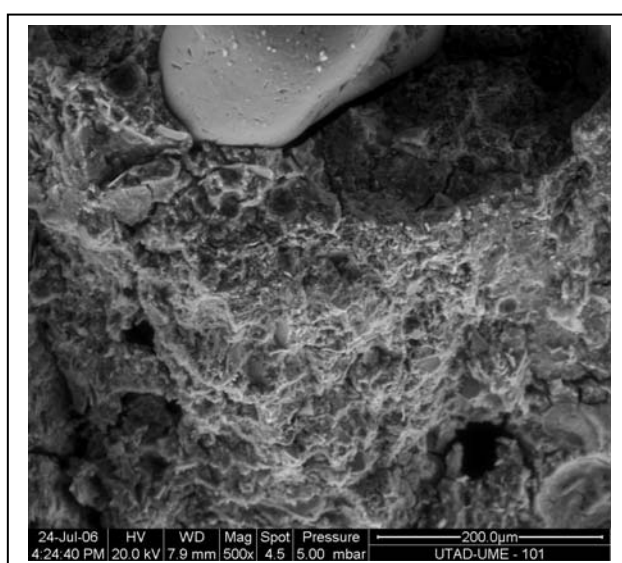
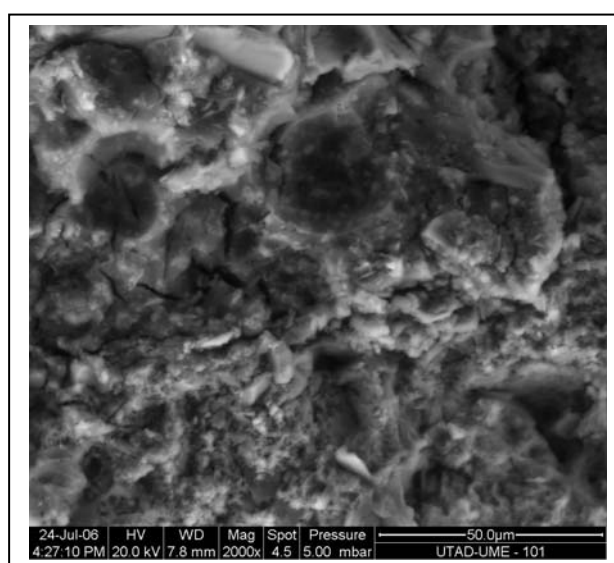


Figura 3.17 – Amostra M1E08 – zona superficial – Ampliação de 2000X



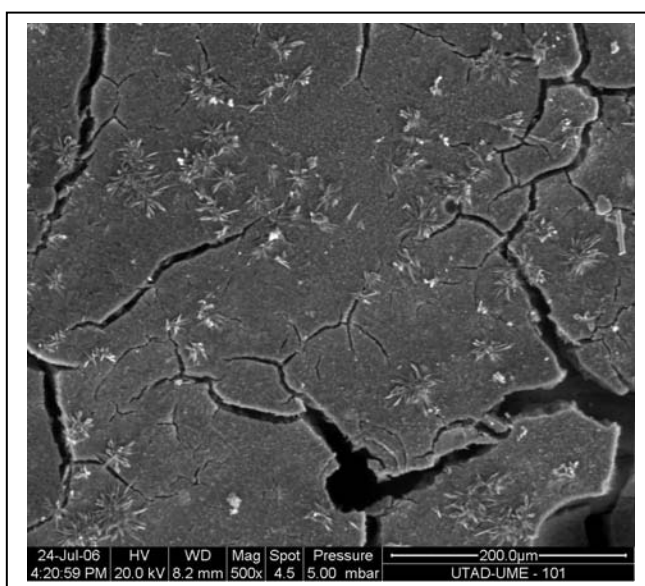
a)



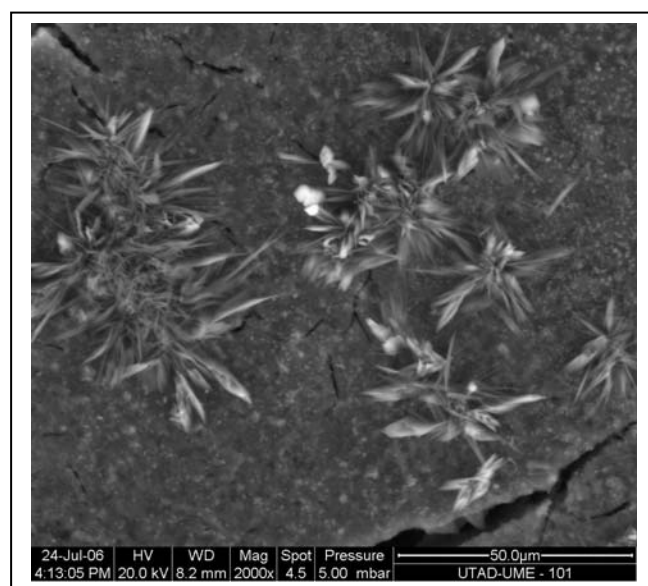
b)

Figura 3.18 – Amostra M1E12 a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

A figura 3.18, relativa à amostra M1E12 na zona da fractura, continua a ser muito similar às anteriores. Contudo, a zona superficial (figura 3.19), devido a uma maior disponibilidade de espécies activas, contém maior formação de sais (cristais em forma de agulha). Anteriormente já se tinha indicado que o uso de concentrações superiores de activador provoca um aumento de custos, e da probabilidade de formação de sais solúveis, principalmente carbonato de sódio ^[33,64].

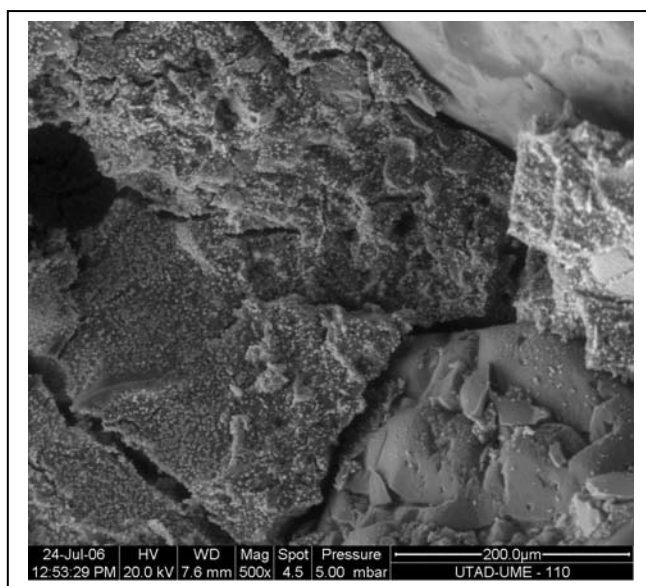


a)

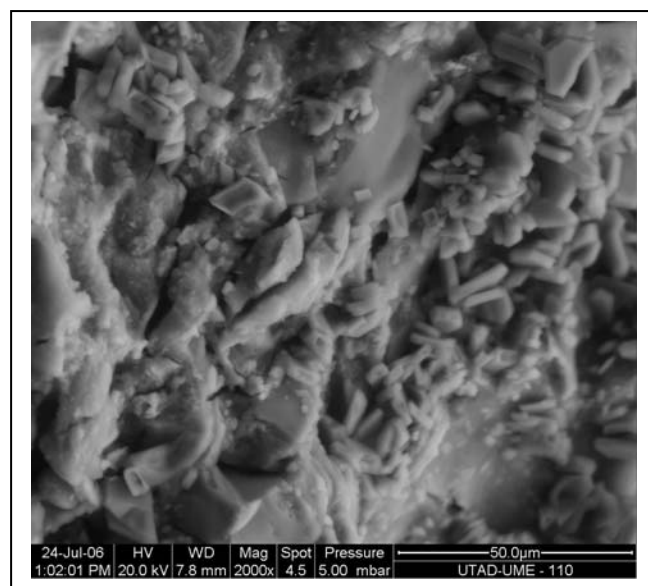


b)

Figura 3.19 – Amostra M1E12 – zona superficial – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X



a)



b)

Figura 3.20 – Amostra M1A12 – zona de fractura – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

Na figura 3.20, pode ver-se a microestrutura da amostra M1A12. É similar à apresentada na figura 3.19, da M1E12, em termos de mistura, distinguindo-se pelo processo de cura. Entre as duas imagens pode verificar-se diferenças na zona de fractura. A amostra curada em condições ambiente mostra extensa formação de sais.

Também a zona superficial das amostras M1A12 e M1E12 se distingue pela quantidade de sal formado, como se pode verificar na figura 3.21.

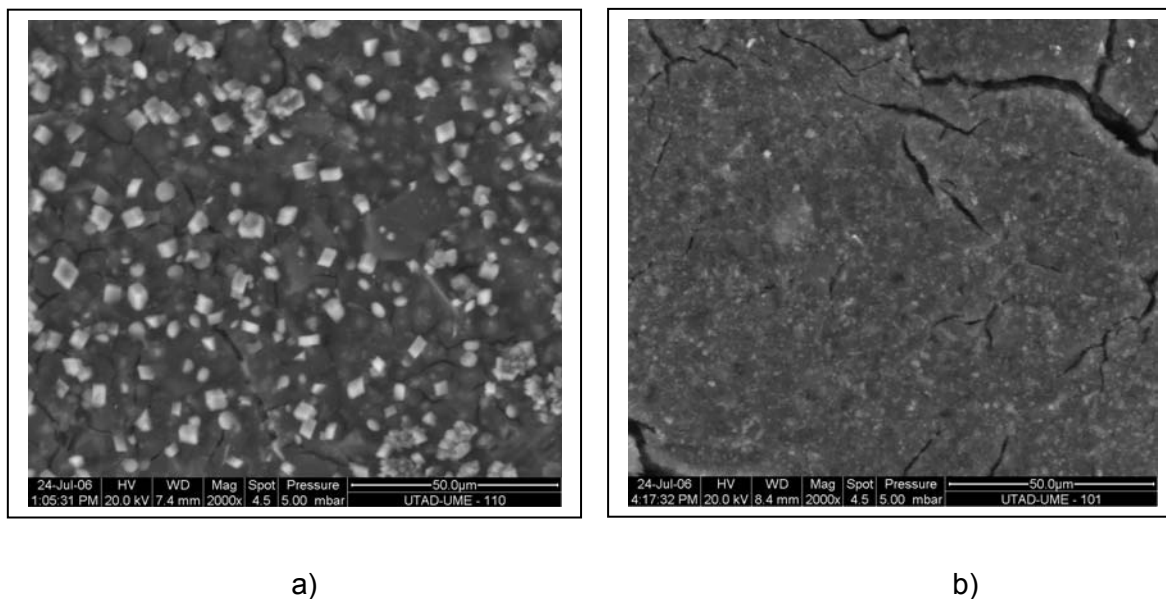


Figura 3.21 – Zona superficial – Ampliação de 2000X – a) M1A12, b) M1E12

A figura 3.22, ainda referente à amostra M2E12 (zona de fractura) confirma que a existência de maior concentração de elementos activos pode levar à formação de sais.

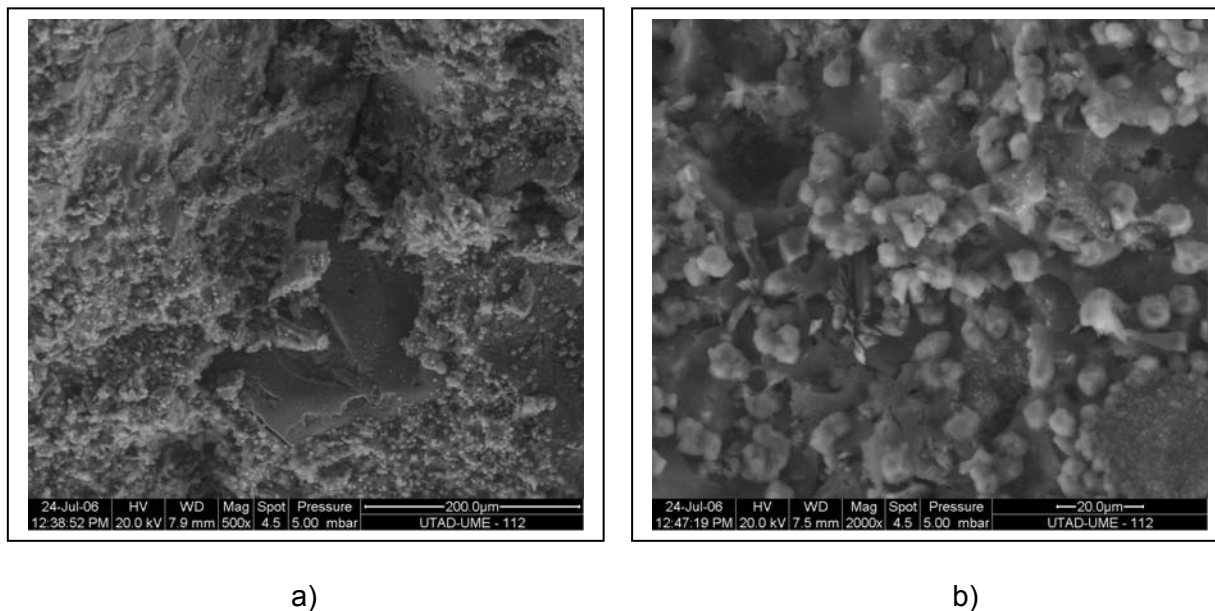


Figura 3.22 – Amostra M2E12 – zona de fractura – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

A figura 3.23 representa uma zona superficial de um provete com a composição M2E12, ampliada 500X. Nesta imagem resulta nítida a formação de sais à superfície.

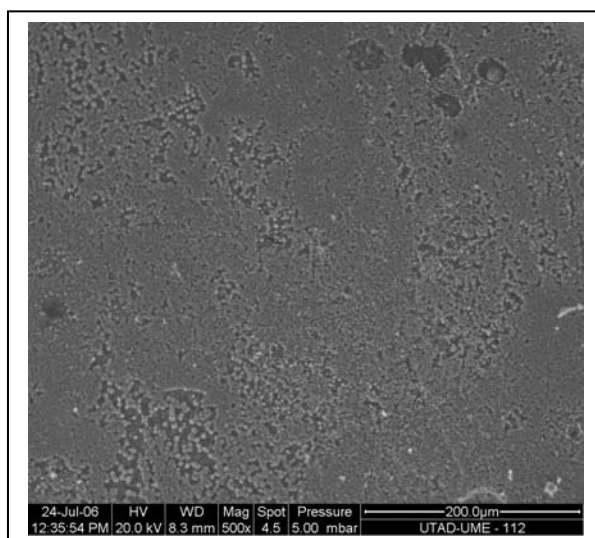
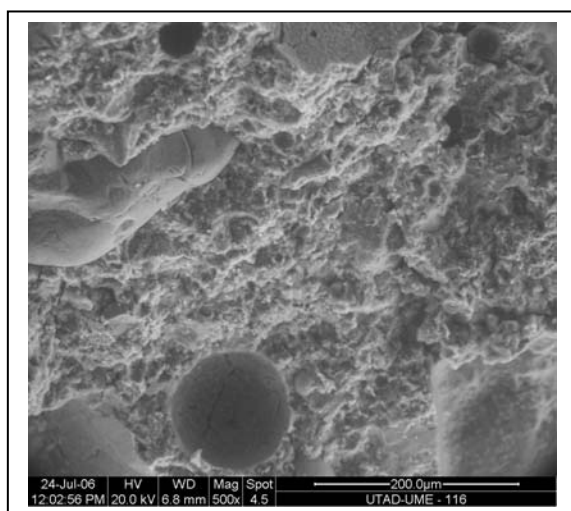
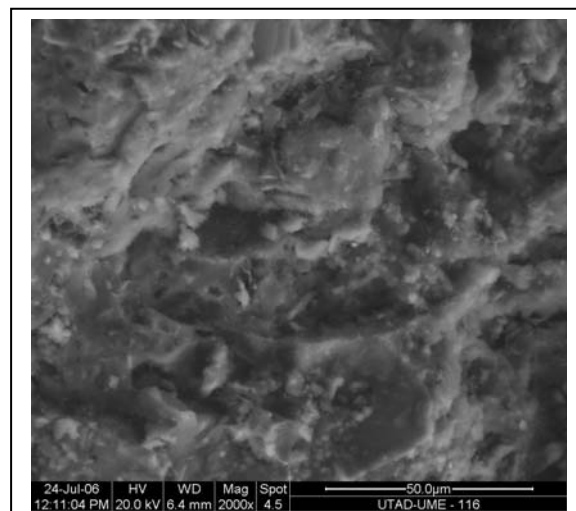


Figura 3.23 – Amostra M2E12 – zona superficial – Ampliação de 500X

As imagens da figura 3.24 correspondem à zona de fractura de um provete com a composição M3E12. Na figura 3.24 b), é possível verificar a existência de sais. Na figura 3.25, referente à uma zona superficial desse mesmo provete, e notória a existência de sais.



a)



b)

Figura 3.24 – Amostra M3E12 – zona de fractura – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

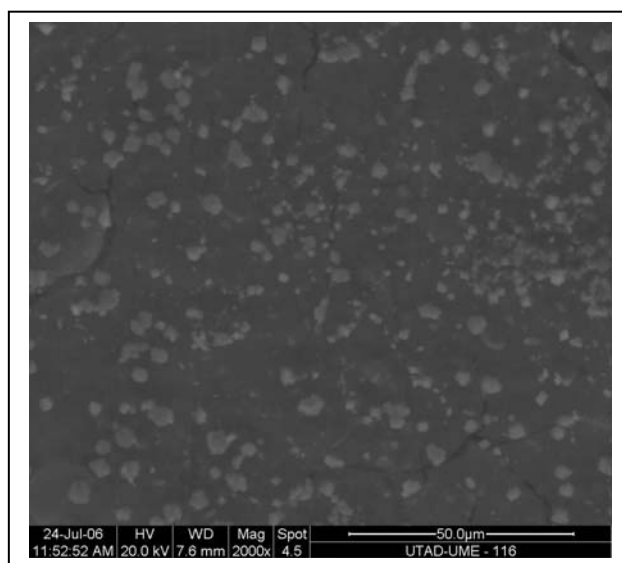
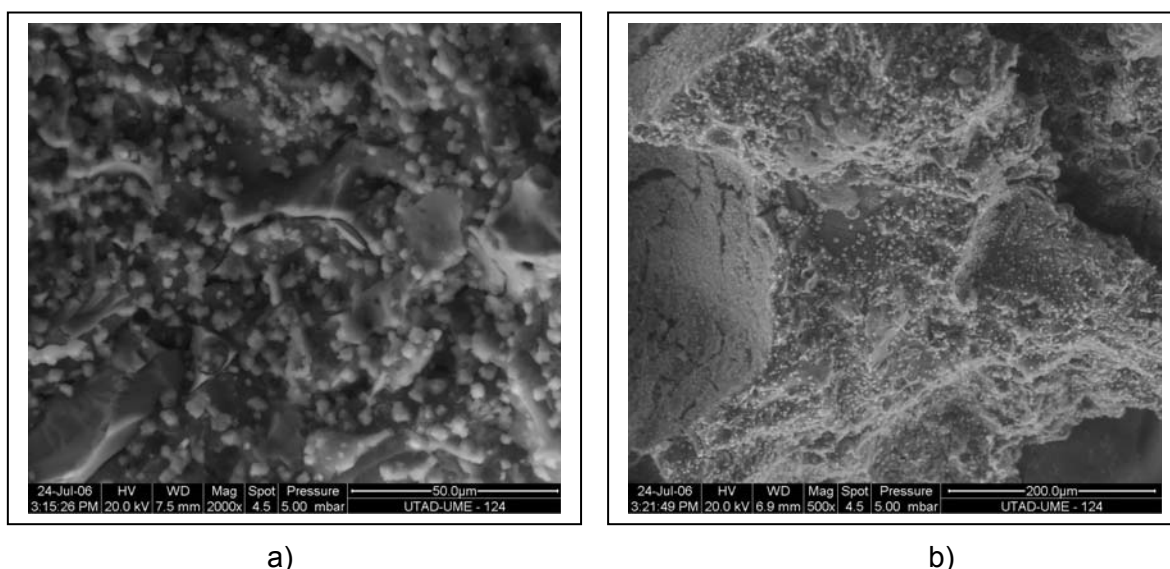


Figura 3.25 – Amostra M3E12 – zona superficial – Ampliação de 2000X

A figura 3.26 mostra a zona de fractura da amostra M3A12. Por comparação, a zona de fractura do provete M3E12 parece ter menor concentração de cristais de sal, (ver figura 3.28). Mais uma vez se verifica que com a maior disponibilidade de espécies activas, assim como com o prolongamento do tempo de reacção (cura em ambiente normal), há uma maior formação de sais.



a)

b)

Figura 3.26 – Amostra M3A12 – zona de fractura – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

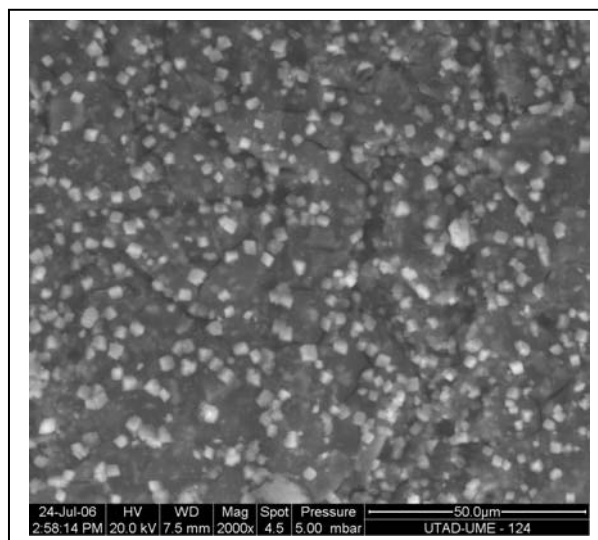
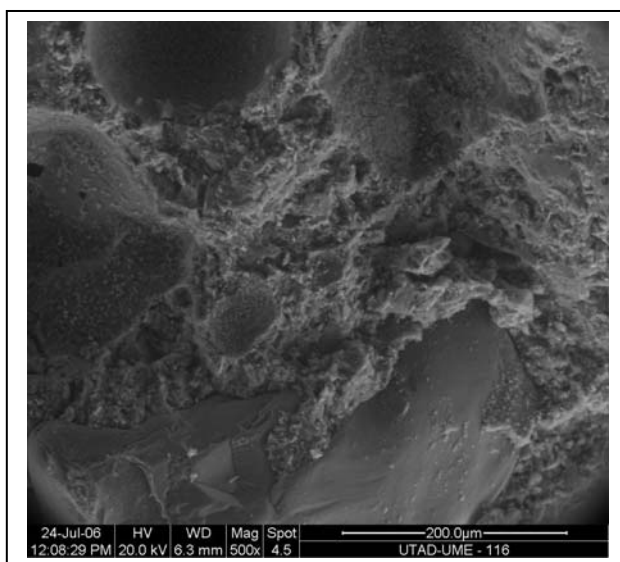
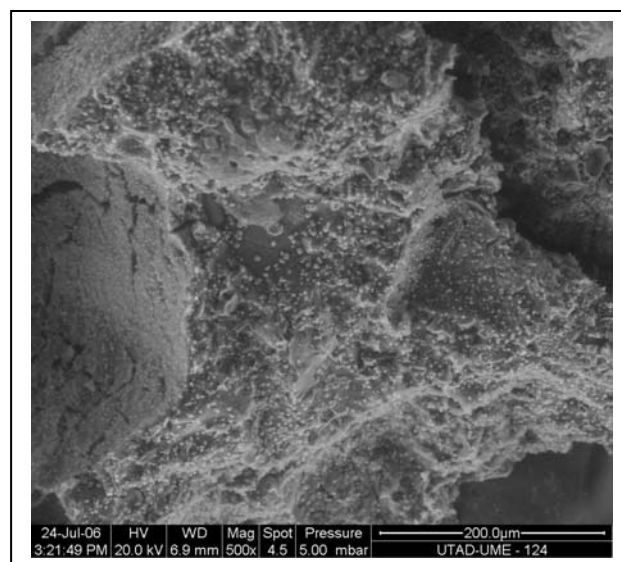


Figura 3.27 – Amostra M3A12 – zona superficial – Ampliação de 2000X



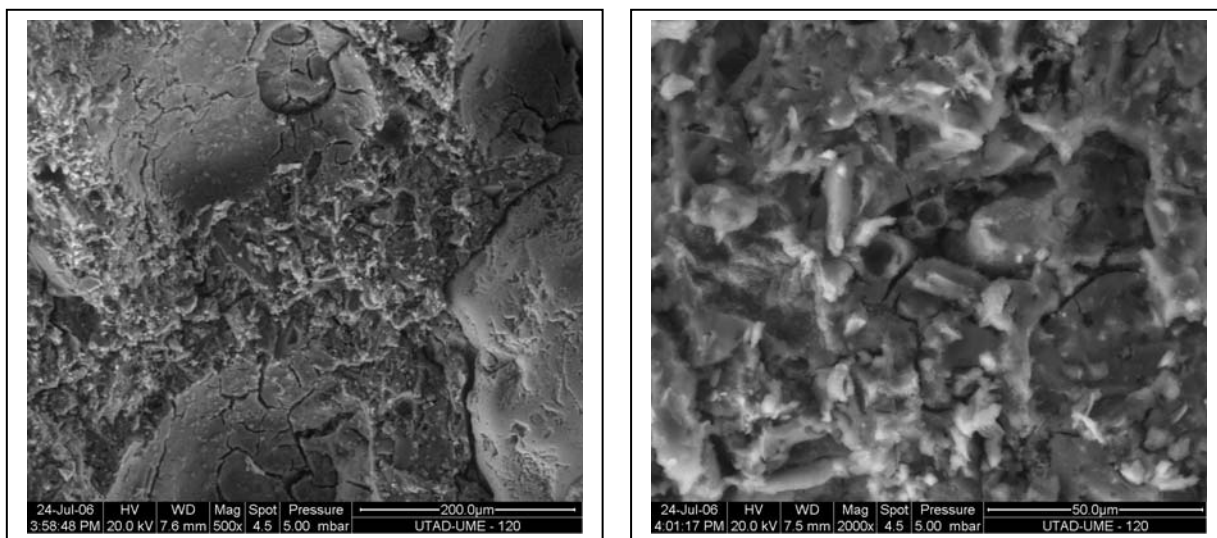
a)



b)

Figura 3.28 – Zona fractura – Ampliação de 500X – a) M3E12, b) M3A12

As figuras 3.29 e 3.30 reportam-se aos provetes M4E12. Neste caso, o aspecto deixa de ser tão homogéneo como anteriormente. Verificam-se zonas de maior contraste, com um relevo mais vincado. Isto poderá dever-se ao facto desta amostra incorporar maior quantidade de pó de aspiração, tendo levado a uma reacção geopolimerização menos pronunciada.



a)

b)

Figura 3.29 – Amostra M4E12 – zona de fractura – a) Ampliação de 500X, b) Ampliação de 2000X

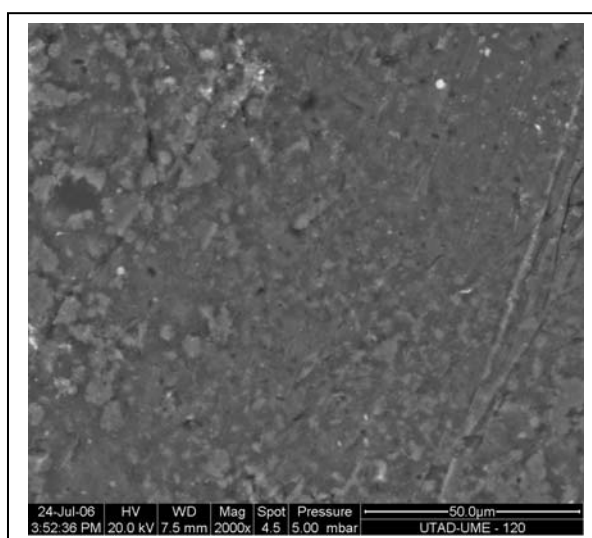


Figura 3.30 – Amostra M4E12 – zona superficial – Ampliação de 2000X

3.4.4 Capacidade de Fixação de Espécies potencialmente Tóxicas (Cr)

Os provetes da amostra M5A12, contendo Cr_2O_3 , foram submetidos ao teste de lixiviação segundo a norma DIN 38414-S4, após serem ensaiados à compressão. O ensaio de lixiviação originou os resultados expressos nas tabelas 3.31 e 3.32.

Tabela 3.31 – Resultados (eluato) da lixiviação da amostra M5A12 pelo método DIN 38414-S4

Provete:	M5A12-1	M5A12-2	M5A12-3	M5A12-4	Inerte
Propriedade	Valor medido				
pH	10,66	10,55	10,53	10,53	$5.5 < x < 12$
Condutividade (mS/cm)	9,83	9,57	9,43	9,44	$6 < y < 50$
Cr^{6+} (mg/L)	0,008	<0,005	<0,005	<0,005	0,1
Crómio Total (mg/L)	0,913	0,555	0,448	0,402	0,5
Pb (mg/L)	0,083	0,085	0,086	0,078	0,5
Cu (mg/L)	0,038	0,040	0,038	0,044	2
Zn (mg/L)	<0,008	<0,008	<0,008	0,008	2
Ni (mg/L)	0,052	0,046	0,051	0,052	0,2

Tabela n.º 3

Critérios de aceitação — Análise sobre o eluato ⁽¹⁾

Parâmetros	Classes de aterros		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
pH	$5,5 < x < 12$	$4 < x < 13$	$4 < x < 13$
Condutividade (mS/cm)	$6 < y < 50$	100	200
COT (mg C/l)	40	(²) 100	(²) 200
Arsénio (mg/l)	0,1	0,5	1
Cádmio (mg/l)	0,1	0,2	0,5
Cobre (mg/l)	2	5	10
Crómio VI (mg/l)	0,1	0,1	0,5
Crómio total (mg/l)	0,5	2	5
Merúrio (mg/l)	0,02	0,05	0,1
Níquel (mg/l)	0,5	1	2
Chumbo (mg/l)	0,5	1	2
Zinco (mg/l)	2	5	10
Fenóis (mg/l)	1	10	50
Fluoretos (mg/l)	5	25	50
Cloratos (mg/l)	500	5 000	10 000
Sulfatos (mg/l)	500	1 500	5 000
Nitratos (mg/l)	3	10	30
Amónio (mg/l)	5	200	1 000
Cianetos (mg/l)	0,1	0,5	1
AOX (mg/Cl/l)	0,3	1,5	3

⁽¹⁾ Solução obtida a partir de um ensaio de lixiviação em laboratório, segundo a norma DIN 38414-S4.

⁽²⁾ Sempre que o aterro for especialmente concebido para admitir resíduos orgânicos, este valor poderá ser ultrapassado. Também poderá ser ultrapassado sempre que se tratar de um resíduo que não seja susceptível de fermentar.

Figura 3.31 – Tabela de critérios de aceitação em aterro por análise do eluato, DL 152/2002

Publicado em Diário da República a 23 de Maio de 2002, o decreto-lei 152/2002 de 23 de Maio ^[69], apresenta uma tabela referente à classificação da perigosidade do resíduo, e do aterro a que se deverá destinar, tendo em conta o eluato, de acordo com a norma DIN 38414-S4 (figura 3.31). Tendo em conta a tabela 3.31, o eluato originado pelo

ensaio de lixiviação permite rotular as diferentes amostras como inertes ou não perigosas. Mesmo a amostra com pior capacidade de encapsulamento (M5A12-1) encontra-se na primeira metade do intervalo entre o resíduo não perigoso e o perigoso. Dois dos provetes podem ser mesmo classificados como inertes (M5A12-3 e M5A12-4).

Tabela 3.32 – Crómio (Cr) removido por de lixiviação DIN 38414-S4

Proвете	M5A12-1	M5A12-2	M5A12-3	M5A12-4	Média
% em peso de Cr (inicial nas amostras)	8,4	7,9	7,9	7,9	8,02
% Cr removido	$10,9 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-3}$

A solução agora proposta parece assegurar efectivamente a mobilização do crómio (Cr), tal como se confirma na tabela 3.31.

3.4.5 Discussão dos Resultados

Uma vez que as estruturas formadas são pouco cristalinas, as técnicas disponíveis para a sua caracterização são limitadas. A difracção de raios-x, técnica primordial na caracterização de fases cristalinas, não permite obter conclusões consistentes. Por outro lado, a própria cor dos produtos obtidos, na escala dos cinzentos, dificultaram a análise através da microscopia óptica, não se obtendo contraste suficiente. Estas duas características, cor e grau de cristalinidade, influenciaram igualmente a capacidade de análise pela espectroscopia Raman, uma vez que a absorção dos feixes reflectidos é grande, devido ao comprimento de onda utilizado com o equipamento Bruker 100/RFS (zona do espectral da luz visível/vermelho e do infra-vermelho).

A microscopia electrónica de varrimento, revelou-se igualmente pouco conclusiva, em parte devido à complexidade dos sistemas em estudo (multicomponetes e granulometrias grosseiras). Iguais dificuldades são reportadas em estudos de betões. Contudo, foi possível confirmar que o excesso de activador, pode levar à formação de sais. Grande parte da eflorescências detectas nas amostras, principalmente nas curadas em condições ambientais normais, são sais de carbonato de sódio. É muito provável que o sódio, em excesso no activador, se combine com o dióxido de carbono atmosférico, levado à formação de tais sais.

A amostra submetida ao ensaio de lixiviação teve resultados muito positivos. A capacidade de retenção de compostos considerados perigosos (óxido de crómio) está em linha com o apresentado na bibliografia sobre geopolímeros ^[11,16].

4 - CONCLUSÕES

4 Conclusões

A geopolimerização tem vindo a ser utilizada para processar materiais de base aluminossilicatada, em particular argilas e caulinos, mas também para reutilizar resíduos industriais da mesma natureza. Decorre a frio e origina produtos com elevada resistência mecânica, estabilidade química e com a capacidade de confinar/imobilizar espécies perigosas atendendo à sua estrutura de tipo zeolítico.

Neste trabalho vários resíduos industriais foram estudados e caracterizados: lamas, geradas nos processos de filtração/clarificação da água potável (LDA) e no corte e polimento de granito (LG), areia de fundição (AF) e rejeitados do processo de fabrico de aglomerados de argila expandida (partículas de despoeiramento recolhidas nos filtros - PA), com o objectivo de os utilizar e ajustar para a produção de geopolímeros, através da activação alcalina. Todo o capítulo 2 reflecte esta fase de estudo, donde se concluiu ser conveniente usar as lamas de filtração de água (estas calcinadas a 1000°C) e os rejeitados de argila expandida como componentes ligantes ou activos da matriz geopolimérica a formar, atendendo ao tamanho de grão e capacidade reactiva, assim como ao índice de cristalinidade. As lamas de corte de granito e a areia de fundição foram encaradas como inertes, agregado fino e grosseiro, respectivamente. Constatou-se que somente as lamas de filtração de água (LDA) apresentavam razoável variabilidade composicional, o que exigiu aturado trabalho de mistura/homogeneização.

O terceiro capítulo foca a obtenção dos geopolímeros e a sua caracterização. O processamento pode dividir-se em três fases, de acordo com o grau de refinamento crescente no controlo das condições de operação, em termos de composição relativa dos constituintes, teor relativo e composição do activador ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) e condições de cura. No final deste período, obtiveram-se amostras com características interessantes, revelando resistência à compressão superior a 15MPa. O processo de cura revelou-se fundamental para o desenvolvimento químico-estrutural dos geopolímeros, sendo óptimas as condições de 98% de humidade relativa e 65°C. Como era esperado, o tipo de activador exerce também um papel no desenvolvimento estrutural do material. A solução de silicato de sódio com hidróxido de sódio a 12 molar, na relação de 1:2 (S12), revelou-se a mais eficaz. Com este conjunto de condições, obtiveram-se os melhores valores de resistências à compressão. Estas resistências perspectivam a utilização destes materiais em funções não estruturais. Em simultâneo, a baixa densidade relativa

das amostras é compatível com isolamento térmico e acústico superior ao de betões convencionais, a confirmar em estudos futuros.

Para além das características físico-mecânicas, os geopolímeros foram também avaliados em termos de composição e microestrutura, na tentativa de esclarecer os mecanismos de geopolimerização ou, pelo menos, justificar as diferenças de desempenho observadas. Contudo, esta análise revelou-se pouco conclusiva, tanto por limitações experimentais (ex. gama de comprimentos de onda disponível no espectrómetro Raman utilizado) como, e sobretudo, pelo carácter inovador e complexo dos materiais processados. A presença de ferro e o reduzido grau de cristalinidade dos geopolímeros agora obtidos criaram dificuldades acrescidas de caracterização. Por exemplo, a técnica de difracção de raios-x mostrou-se insuficiente para identificar todas as fases presentes, devido ao grau de amorfismo das amostras. Também a complexidade microestrutural das amostras (multicomponentes) dificultou a destrinça de detalhes relevantes entre as diferentes amostras, tanto em microscopia óptica como electrónica de varrimento em condições ambientais (ESEM). Por tudo isto, resulta óbvia a necessidade de aprofundamento em trabalhos futuros.

De grande interesse foram as indicações de inertização/imobilização obtidas nos ensaios de lixiviação (DIN 38414-S4), sobre a retenção de cromo na matriz geopolimérica, tal como acontece com zeólitos de superior cristalinidade, naturais ou processados. Este resultado confirma a viabilidade da técnica de geopolimerização em remediação ambiental e potencia a sua utilização na valorização/tratamento de resíduos industriais mesmo perigosos.

Para além do custo relativamente elevado do processo, se comparado com técnicas de cimentação que utilizam cimento Portland, o outro aspecto a merecer optimização futura é o de minimização da tendência para formação de eflorescências ou sais solúveis, estudando a sua natureza e actuando sobre as condições de preparação e cura das amostras.

Ainda que com carácter exploratório e, portanto, preliminar, este trabalho traduz mais um contributo na política de redução, reciclagem, reutilização e recuperação de resíduos. Encerra uma forma alternativa de imobilização a frio, que usa os próprios resíduos como componente matricial dos materiais obtidos e parece assegurar maior eficácia de encapsulamento de espécies perigosas e também de maior durabilidade em condições ambiente (pH neutro ou ligeiramente ácido) relativamente a técnicas concorrentes de cimentação. Contudo, as avaliações de durabilidade terão de ser continuadas para períodos mais longos. Para além dos propósitos meramente

ambientais, resulta possível obter artefactos para aplicações ornamentais ou para utilizações não estruturais em condições agressivas ou em que se requeira superior isolamento térmico, também ainda para avaliar com detalhe em trabalhos futuros.

5– BIBLIOGRAFIA

5 Bibliografia

- [1] - Sistema de informação documental sobre direito do ambiente, http://www.diramb.gov.pt/data/basedoc/TXT_LI_22177_1_0001.htm;
- [2] - Confederação das cooperativas agrícolas e do credito agrícola de Portugal, <http://www.confagri.pt>;
- [3] - Pereira, R. F., “*Valorização de Resíduos Industriais como Fonte Alternativa Mineral: Composições Cerâmicas e Cimentíceas*”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006;
- [4] - Hardijito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J., e Rangan, V., “*Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, Construction Material for Sustainable Development*”, Invited Paper, Concrete World: Engineering & Materials, American Concrete Institute, India Chapter, Mumbai, India, December 9-12, 2004;
- [5] - Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., López-Hombrados, C., “*Some Characteristics and Applications of Alkali-Activated Fly Ash Concrete*”;
- [6] - Davidovits, J., “*Global warming impact in the cement and aggregates industry*”, World Resource Review, volume 6, nº 2, páginas 263 a 278, 1994;
- [7] - Resolução do Conselho nº90/C 122/02, de 7 de Maio, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 18 de Maio de 1990;
- [8] - Decreto-Lei nº 239/97, de 9 de Setembro, Diário da República – I Série, de 9 de Setembro de 1997;
- [9] - Godinho, R., “*Estação de Tratamento e Valorização Orgânica*”, 1º Seminário Internacional sobre Compostagem, ESBUCP, Maio 2005;
- [10] - Hager, J. P., “*Treatment and minimization of heavy metal-containing wastes*”, Las Vegas, 1995;

- [11] - Sato, Y., et al, "*Studies on Effective use of Concrete Sludge – Sludge Water and Pulverized Dry Sludge*", Exploiting Wastes in Concrete, Thomas Telford Dundee, páginas 37 a 46, 1999;
- [12] - Davidovits, J., "*Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications*", Geopolymer Conference, Melbourne, Austrália, 2002;
- [13] - Davidovits, J., "*Recent Progress in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment*", Concrete International, volume 16, nº 12, páginas 53 a 58, 1994;
- [14] - Davidovits, J., "*30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications: Market Trends and Potential Breakthroughs*", Geopolymer Conference, Melbourne, Austrália, 2002;
- [15] - Davidovits, J., "*Properties of Geopolymer Cements*", Proceedings First international Conference on Alkaline Cements and Concretes, Institute on binders and Materials, Kiev State Technical University, páginas 131 a 149, 1994;
- [16] - Davidovits, J., "*Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials*", Journal of Thermal Analysis, volume 37, páginas 1633 a 1656, 1991;
- [17] - Hardijito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J., e Rangan, B. V., "*Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash as source material: Effect of mixture composition*", CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Las Vegas, EUA., 2004;
- [18] - Davidovits, J., "*Recent Progress in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment*", Concrete International, volume 16, páginas 53 a 58, 1995;
- [19] - Pinto, A. T., "*Novos sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina*" Construção Magazine, nº 3, página 22 a 28, 2002;
- [20] - Comrie, D. C., Paterson, J. H., Ritcey, D. J., "*Applications of Geopolymer Technology to Waste Stabilization*";

- [21] - Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., "*Basic Mechanisms for the Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement*", Madrid;
- [22] - Vieira, E., "*Activação Alcalina de Argilas de Descobertura de Pedreiras*", Vila Real;
- [23] - Krivenko, P., "*Alcaline Cements*", First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, páginas 12 a 45, Kiev, 1994;
- [24] - Glukhovsky, V. D., "*Ancient, modern and future concretes*". First International Conference on Alkaline Cements and Concretes. Vol. 1, páginas 1 a 8, Kiev, 1994;
- [25] - Pinto, A., "*Geobetão, o Betão da Construção Sustentada*", Construção Magazine, nº 7, 4 º Trimestre, 2003;
- [26] - Soares, P., Pinto, A., Rosenbom, K., Ferreira, V., Labrincha, J., "Geopolymers based on wastes from lightweight aggregates production", Resources, Conservation and Recycling (submitted);
- [27] - Pinto, A., "*Sistemas Ligantes obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino*", Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2004;
- [28] - Hua, X., Van Deventer, J., "*The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals*", International Journal Minerals Processing, 59, páginas 247 a 266, 2000;
- [29] - Hua, X., Van Deventer, J., "*Geopolymerisation of Multiple Minerals*", Minerals Engineering, 15, páginas 1131 a 1139, 2002;
- [30] - Davidovits, J., "*Man Made Rock Geosynthesis and Resulting Development of Very Early High Strength Cement*", Journal of Materials Education, Volume 16, 1994;
- [31] - Guisnet, M., Ribeiro, F. R., "*Zeólitos, Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004;

- [32] - Davidovits, J., "*Geopolymer Chemistry and Properties*", Apresentações da 1ª Conferência Europeia sobre Mineralogia ligeira (European Conference on Soft Mineralogy), páginas 25 a 48, França, 1988;
- [33] - Palomo A., Macías, A., Blanco, M., Puertas, F., "*Physical, Chemical and Mechanical Characterization of Geopolymers*", Apresentações do 9º Congresso Internacional da Química do Cimento (International Congress of the Chemistry of Cement), páginas 505 a 511, 1992;
- [34] - Comrie, D., Patersen, J., Ritcey D., "*Geopolymer Applications in the Mining Industry*", 20ª Conferência Anual dos Operadores Canadianos de Processamento Mineral, Canada, 1988;
- [35] - Davidovits, J., "*US Patent Application 104.190*", 1987;
- [36] - Davidovits, J., Comrie, D., "*Long Term Durability of Hazardous Toxic and Nuclear Waste Disposals*", ", Apresentações do Primeira Conferência Europeia sobre Mineralogia ligeira (European Conference on Soft Mineralogy), páginas 125 a 134, França, 1988;
- [37] - Rahier, H., Van Assche, G., Cuypers, H., Wastiels, J., Van Mele, B., "*Formation, Molecular Structure and Thermal Properties of Geopolymers*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Proprieties, Alemanha, Setembro 2006;
- [38] - Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J., "*The Structure and Thermal Evolution of Geopolymers*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Proprieties, Alemanha, Setembro 2006;
- [39] - Kaps, Ch., "*Polycondensation in water glass solutions – geopolymer generations?*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Proprieties, Alemanha, Setembro 2006;

- [40] - Buchwald, A., "*Influence of Geopolymer Composition on their Structure and Properties*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Properties, Alemanha, Setembro 2006;
- [41] - Van Deventer, J. S. J., et al., "*Reaction Mechanisms in the Geopolymeric conversion of Inorganic Waste to Useful Products*", Journal of Hazardous Materials, Janeiro 2006;
- [42] - Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., "*Quantification of Phases in Alkali Activated Fly Ashes*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Properties, Alemanha, Setembro 2006;
- [43] - Kriven, W. M., Bell, J. L., Mallicoat, S. W., Gordon, M., "*Intrinsic Microstructure and Properties of Metakaolin-Based Geopolymers*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Properties, Alemanha, Setembro 2006;
- [44] - Krivenko, P., Kovalchuk, G. Y., "*Hydration-Dehydration Structure Formation Processes in Geocements*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Properties, Alemanha, Setembro 2006;
- [45] - Dombrowski, K., Buchwald, A., Weil, M., "*Influence of Alkali Ions on the Temperature behaviour of Geopolymers*", International Workshop, Geopolymer Binders – Interdependence of Composition, Structure and Properties, Alemanha, Setembro 2006;
- [46] - Conner, J. R., "Fixation and Solidification of Wastes", environmental engineering in the Process Plan, 1999;
- [47] - Magalhães, J. M. A., "*Inertização das Lamas Galvânicas por Incorporação em Materiais Cerâmicos, Estudo dos Mecanismos Reaccionais*", Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, 2002;
- [48] - LaGrega, M. D., Buckingham, P. L., Evans, J. C., "*Hazardous Waste Management*", MacGraw-Hill, 1994;

- [49] - Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, Journal of the American Chemical Society, página 309, Fevereiro de 1938;
- [50] - Relatório do Instituto Superior de Agronomia, “*Estudo exploratório com vista à implantação de um Plano de Monitorização das Descargas de Águas Residuais e Lamas das ETA’s de Vale Pedra e Asseiceira*”, Departamento de Química Agrícola e Ambiental, Universidade técnica de Lisboa, 1998;
- [51] - Soares, P., “*Obtenção e Caracterização de Blocos ou Placas Isolantes a partir de Granulados não conformes de Argila Expandida e Partículas de Despoeiramento e Lamas de Processamento de Materiais Naturais (lavagem de britas calcárias e/ou corte e polimento de granitos)*”, Relatório final PRAI, Dezembro 2004;
- [52] - Silva, B., Coutinho, J., Neves, S., “*Betão Leve Estrutural usando Agregados de Argila*”, Encontro Nacional Betão Estrutural, 2004;
- [53] - “*Guia Técnico Sector da Pedra Natural*”, INETI, Lisboa, 2001;
- [54] - Relatório Síntese – INPRI, “*Estudo de Inventariação de Resíduos*”, Instituto dos Resíduos, CAE 26 – Classificação Portuguesa das Actividades Económicas, Fabricação de Outros Produtos Minerais não Metálicos, 2004;
- [55] - Smith, W., “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, MacGraw-Hill, 3ª Edição, 1998;
- [56] - Ferreira, J. M. G. C., “*Tecnologia da Fundição*”, Serviço de Educação – Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1999;
- [57] - Labrincha, J. A., Marieiro, S. M., Duarte, E. A., Martins, M. B., Neto, I., Fragoso, R., “*Reutilização de Lamas resultantes do Processo de Clarificação de Água da EPAL em Pastas Cerâmicas*”, Actas do 9º Encontro Nacional de Saneamento Básico, páginas 689-701, APESB, Loures, 2000;

- [58] - Monteiro, M., Raupp-Pereira, F., Ferreira, V., Labrincha, J., Dondi, M., "*Lightweight Aggregates made of industrial Wastes or Sub-Products*", proceedings RILEM 2004, conference on the Recycled Materials in building and Structures, Barcelona, Espanha, volume 1, páginas 107 a 114, 2004;
- [59] - Moravia, W. G., Oliveira, C. A. S., Gumieri, A. G., Vasconcelos, W. L., "*Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve*", Cerâmica nº 52, páginas 193 a 199, 2006;
- [60] - Pereira, F., Hotza, D., Segadães, A.M., Labrincha, J., "*Ceramic formulations made of different wastes and natural sub-products*", Ceramics International, Volume 32, páginas 173-179, 2006;
- [61] - Couto, D., "*Incorporação de Resíduos Metalúrgicos em pastas de Barro Vermelho*", Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2000;
- [62] - Couto, D., Ringuedé, A., Silva, R., Labrincha, J., Rodrigues, C., "*Metallurgical Sludge in clay-Based Fired Materials*", American Ceramic Bulletin, 82, páginas 9101-9103, 2003,
- [63] - Ficha de Dados de Segurança da Merck 106469, Hidróxido de sódio em lentilhas, de 25 de Julho de 2005;
- [64] - Palomo, A., Alonso, S., Fernandez, J.A., Sobrados, I., Sans, J., "*Alkaline activation of fly ashes*", NMR study of the reaction products. Journal American Ceramics Society, Vol. 87, Nº 6, pp. 1141-1145, 2004;
- [65] - Cáceres, R. M., "*Estudio y Desarrollo de Cementos Refractarios en los Sistemas $Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - Fe_2O_3$ y $Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - TiO_2$* ", Tese de Doutoramento, Instituto de Cerámica y Vidrio, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Novembro 1983;
- [66] - Martínez-Ramírez, S., Frias, M., Domingo, C., "*Micro-Raman Spectroscopy in White Portland Cement Hydration: Long-term Study at Room Temperature*", Journal of Raman Spectroscopy, Nº 37, páginas 555 a 561, 2006;

- [67] - Black, L., Breen, C., "*Characterisation of Fresh and Aged Nanocrystalline C-S-H Phases by Raman Spectroscopy*", 24^o Cement and Concrete Science, 16 a 17 Setembro de 2004, Coventry;
- [68] - Sharma, S. K., Simons, B., Yoder Jr., H. S., "*Raman Study of Anorthite, Calcium Tschermak's Pyroxene, and Gehlenite in Crystalline and Glassy States*", American Mineralogist, volume 68, pages 1113-1125, 1983;
- [69] - Decreto-lei 152/2002 de 23 de Maio, Diário da República, I série A, nº 119, página 4680-4699, Maio de 2002;
- [70] - Hecht, E., "*Óptica*", 2^a Edição, Serviço de Educação – Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002;
- [71] - Borges, F. S., "*Elementos de Cristalografia*", 2^a Edição, Serviço de Educação - Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996;
- [72] - Mendonça, C., "*Análise Laboratorial de Resinas Compostas Fluidas para Classes V*", Relatório de Projecto, FCTUC, Coimbra, 2001.

6 – ANEXOS

6 Anexos

6.1 Técnicas Utilizadas

6.1.1 Difracção de Raios-X (DRX)

A difracção de raios-x (DRX) é uma poderosa técnica não-destrutiva de caracterização de materiais cristalinos. Ela fornece informação sobre a estrutura, as fases, a orientação preferencial dos cristais, ou seja, textura, assim como sobre outros parâmetros estruturais. São exemplos de parâmetros estruturais, obtidos por esta técnica, o tamanho do grão, cristalinidade e imperfeições do cristal. Esta técnica que recorre ao padrão da difracção dos raios-x pelos átomos na rede tridimensional do cristal. Os picos de difracção dos raios-x são obtidos pela interferência construtiva do feixe monocromático difractado por cada plano do cristal, a determinados ângulos. Consequentemente, um padrão de DRX é como uma impressão digital do arranjo atómico periódico num dado material. Os picos identificativos de cristais perfeitos são linhas rectas perfeitas. No caso de cristais imperfeitos, os picos passam a ser curvas de funções, mas ainda com picos bem definidos, líquidos e materiais amorfos possuem uma curva de função (figura 6.1).

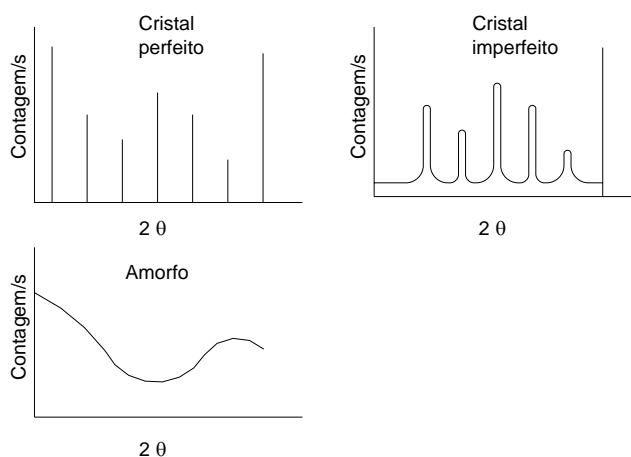


Figura 6.1 – Tipos “Teóricos” de espectros de DRX

Os raios-x utilizados para a difracção são ondas electromagnéticas com comprimentos de onda (λ) entre 0,05 e 0,25nm (0,5 e 2,5Å) ^[55]. A luz visível tem comprimentos de onda dentro do intervalo 380 a 780nm ^[70]. Normalmente, o intervalo utilizado na radiocritologia é de 0,7 a 2,3Å ^[71].

Nota Histórica: Em 1895, na Universidade de Würzburg, na Baviera, Alemanha, W. K. Röntgen, ao proceder a experiências com raios catódicos, descobriu uma radiação, cuja natureza não conseguiu desvendar. Designou esta radiação por raios-x.

A produção dos raios-x para difracção recorre a diferenças de potencial da ordem dos 35kV, entre o cátodo e o ânodo ^[55].

De uma forma muito básica, um tubo de produção de raios-x é constituído por um filamento por um ânodo encerrados em vácuo, num recipiente. O filamento de tungsténio (^{74}W) do cátodo é aquecido, devido à passagem de uma fraca corrente eléctrica, electrões são libertados, sendo acelerados devido á diferença de potencial entre ânodo e cátodo, através do vácuo, ganhando energia cinética, bombardeando o ânodo. Ao chocarem com o alvo metálico (ânodo), por exemplo de molibdénio (^{42}Mo), libertam-se os raios-x. Esta energia cinética é na sua maioria, cerca de 98%, transformada em calor, pelo que o alvo metálico requer arrefecimento exterior ^[55,71]. A figura 6.2 representa o esquema da secção longitudinal de uma ampola de raios-x de filamento.

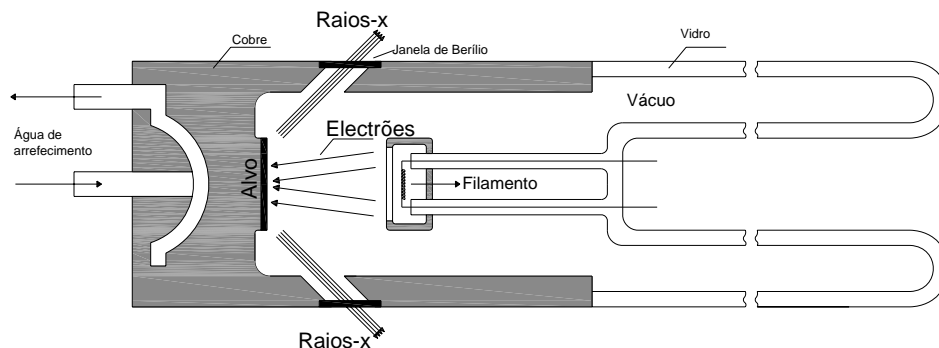


Figura 6.2 – Esquema da secção longitudinal de uma ampola de raios-x de filamento

Uma vez que os comprimentos de onda (λ) são aproximadamente iguais às distâncias entre planos atómicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-x embate com um sólido cristalino, produzem-se picos.

Quando um feixe com um único comprimento de onda, ou seja, monocromático choca com um conjunto de planos cristalográficos com índices de Miller ($h\ k\ l$), fazendo

um ângulo tal que as ondas que deixam os vários planos podem estar em fase ou não. Caso estejam ocorre um reforço do feixe.

A difracção de raios-x tem como base a lei de Bragg, em que n é um número inteiro (ordem de difracção), λ o comprimento de onda dos raios-x e θ o ângulo entre os raios incidentes e o plano de difracção ^[71]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 6.1 – Lei de Bragg

Esta equação dá-nos a relação entre as posições angulares dos feixes difractados reforçados, em termos de comprimento de onda (λ) do feixe de raios-x incidente e da distância interplanar (d) dos planos cristalográficos.

Nota Histórica: William Henry Bragg nasceu 2 de Julho de 1862 em Westward, Cumbria, Inglaterra falecido a 10 de Março de 1942, e o filho, William Lawrence Bragg, nasceu a 31 de Março de 1890, em Adelaide, na Austrália e falecido a 1 de Julho de 1971, em Ipswich, Suffolk, Inglaterra, foi-lhes atribuído o prémio Nobel da Física em 1915 pelo trabalho desenvolvido a partir de 1912, para determinar as estruturas de cristais. Os primeiros a serem analisados foram os cristais de cloreto de sódio – sal (NaCl) e diamante (C). a primeira apresentação destes trabalhos foi realizada a 11/11/1912 na Sociedade Filosófica de Cambridge.

O método mais frequente em difracção de raios-x é o método dos pó de análise. Nesta técnica é utilizada uma amostra em pó, para que exista orientação aleatória de muitos cristais. Com esta orientação aleatória, a probabilidade de não existirem partículas orientadas segundo condições que satisfaçam a lei de Bragg são ínfimas ^[71].

6.1.2 Espectroscopia Fluorescência de Raios-X (FRX)

Este método é geralmente utilizado para efectuar a composição elementar dos materiais. Uma vez que esta técnica é classificada como não destrutiva, e é de rápida execução, é largamente utilizada.

Quando uma fonte de excitação primária de raios-x atinge uma amostra, os raios-x podem ser absorvidos pelos átomos ou difundidos através do material. O processo no qual os raios-x são absorvidos pelos átomos, transferindo toda a sua energia para os electrões das orbitas interiores (principalmente orbitas K e L – ver figura 6.3), é conhecido como “efeito fotoeléctrico”. Durante este processo, se os raios-x primários têm energia suficiente, os electrões são ejectados das suas orbitas interiores, gerando lacunas. Estas lacunas traduzem a condição instável do átomo. Quando o átomo regressa ao seu estado estável, electrões das orbitas exteriores (por exemplo: electrões de valência) são transferidos para as orbitas interiores. Neste procedimento surgem raios-x característicos, cuja energia é a diferença de energia de cada orbita. Como cada elemento atómico tem níveis de energia próprios, cada elemento produz raios-x únicos, permitindo uma medição não destrutiva da composição elementar da amostra.

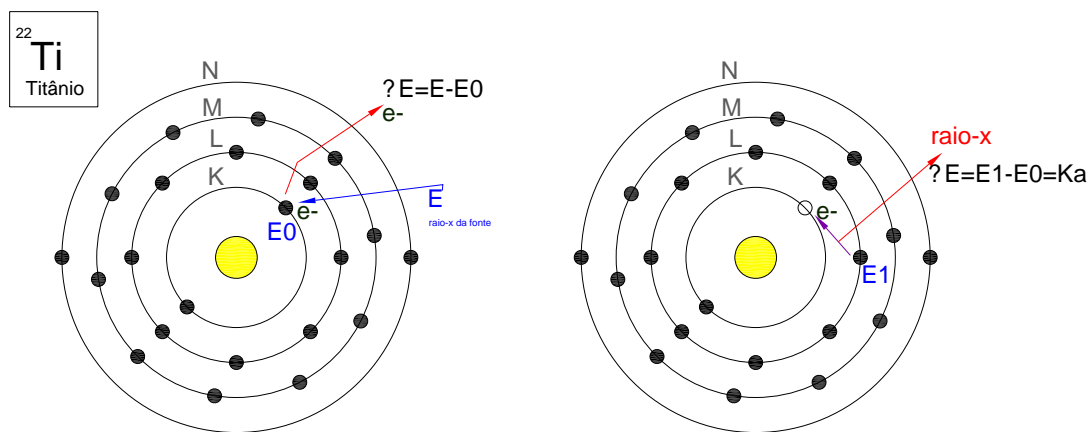


Figura 6.3 – Esquema da emissão de raio-x característico no átomo de Titânio

Os raios-x característicos são identificados como K, L, M ou N consoante a orbita de origem. Também a designação alfa (α), beta (β) ou gama (γ) é atribuída dependendo da transição que é feita do electrão das orbitas superiores. Sendo assim, um raio-x denominado $K\alpha$ é produzido pela transição de um electrão da orbita L para a K.

A emissão destes raios-x característicos é conhecida por fluorescência de raios-x, enquanto a análise desta fluorescência é apelidada de espectroscopia de fluorescência de raios-x.

6.1.3 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV - SEM)

A microscopia electrónica teve o seu início na década de 50, com um grande desenvolvimento na década de 60. Em 1954 foi lançado ao mercado o primeiro microscópio electrónico de transmissão, e só 9 anos depois, em 1963 foi comercializado o primeiro microscópio electrónico de varrimento, pela Cambridge Instrumental ^[72].

Este tipo de microscopia baseia-se na utilização de feixes de electrões acelerados, em vez de feixes de radiação de luz. Com o aparecimento desta técnica foi-nos permitido a observação da morfologia de áreas muito pequenas de uma amostra, assim como a análise estrutural de partículas e medidas de propriedades físicas ^[72].

Este feixe de electrões está igualmente associado à hipótese que introduziu grandes progressos na física: a equação de Broglie, em que se previa que os electrões possuíam propriedades ondulatórias. Com efeito, o feixe de electrões revela uma certa capacidade de penetração na matéria e a onda que lhe está associada tem um curto comprimento de onda (λ), que depende da velocidade (v) e que pode ser fortemente modificada pela aceleração imposta aos electrões por uma diferença de potencial (V). Sendo assim, a equação de Broglie em que h é a constante de Planck e m a massa do electrão, vem:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Equação 6.2 – Equação de Broglie

Nota Histórica: Louis de Broglie, 7º duque de Broglie, nasceu a 15 de Agosto de 1892, em Dieppe, no departamento de Seine Maritime, na região da Alta Normandia, em França e faleceu a 19 de Março de 1987, em Louvecienne, no departamento de Yvelines, Iha de França, em França. Foi-lhe atribuído o prémio Nobel da física em 1929, pelo seu trabalho na mecânica ondulatória, onde pela primeira vez, e baseado nos trabalhos de Albert Einstein e Max Planck, uniu a física da luz com a física da matéria.

Por sua vez, a energia cinética E_c do electrão em carga e , será dada por:

$$E_c = eV = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

Equação 6.3 – Energia cinética do electrão de carga e

Da relação das duas equações anteriores, obtemos o valor do comprimento de onda (λ):

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2meV} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{150}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Equação 6.4 – Valor do comprimento de onda

Substituindo valores na equação 6.4, verifica-se que quanta mais elevada for a tensão, menor será o comprimento de onda.

Tabela 6.1 – Comprimentos de onda

	Natureza				
	Luz verde	Feixes de electrões			
		150V	6000V	10 ⁵ V	10 ⁶ V
CdO λ (Å)	5050	1	0.055	0.0387	0.0123

A microscopia electrónica de varrimento (MEV ou SEM) veio complementar e superar a utilização do microscópio óptico, uma vez que reúne um elevado poder de resolução, com a grande profundidade de campo que facilita a obtenção de imagens tridimensionais de superfícies não planas, sendo por isso uma das técnicas mais versátil para a investigação micro estrutural. Por outro lado, o facto de ser um método de observação directa evita a necessidade de obter réplicas ou lâminas, sendo a preparação da amostra equivalente ao que se usa para a microscopia óptica, apenas um pouco mais cuidada. Neste tipo de técnica o feixe de electrões é extremamente pequeno incidindo somente numa pequena área do provete em cada instante. O feixe “varre” a superfície da amostra e são emitidos neste caso electrões secundários e/ou electrões retrodifundidos.

Estes sinais são captados e transmitidos a uma televisão. A resolução é limitada pelo diâmetro da sonda e pela difusão de electrões na amostra, podendo variar de 10nm a 3nm ^[72].

Sob o impacto de um feixe de electrões, electrões primários, um material emite diferentes sinais, cuja natureza decorre das numerosas interacções possíveis para este modo de excitação. Os sinais emitidos podem ser:

- Electrões Absorvidos
- Electrões Secundários
- Electrões Retrodifundidos
- Electrões Auger
- Electrões Difractados
- Radiações Electromagnéticas
- Radiações Fotónicas de Ultravioleta e Infravermelho

Quanto ao contraste, este depende da natureza dos sinais recebidos. Ou seja, depende se receber electrões secundários ou retrodifundidos. Este contraste está igualmente dependente do número atómico e do ângulo de incidência do feixe de electrões, o que permite que a topografia da superfície dê um contraste elevado. A gama de ampliações é larga, podendo ir das ampliações obtidas por um microscópio óptico (10 vezes) até às 150000 vezes, com a vantagem de ter uma maior profundidade de campo, cerca de 300 vezes ^[72].

6.1.3.1 Funcionamento Básico:

O feixe de electrões é emitido a partir de um filamento de tungsténio (⁷⁴W) aquecido que é o cátodo. Este feixe é focado por um sistema de lentes magnéticas, até atingir um pequeno diâmetro, que pode variar entre 10nm a 1nm, sendo acelerado a uma voltagem de 1000 a 50000 volts (V) ^[72]. A intensidade de corrente dos electrões primários é da ordem dos 10⁻⁸ até 10⁻⁷ amperes (A). Esta intensidade pode ser aumentada usando uma fonte mais eficiente de electrões como por exemplo o Hexaboreto de Lantânio (LaB₆). Nesta técnica é necessário um sistema para produzir vácuo. O feixe de electrões ao analisar a amostra comporta-se como o tubo catódico de um televisor. A ampliação pode ser mudada, bastando para isso ajustar a corrente das bobinas de varrimento, variando como já foi referido das 10 vezes às 150000 vezes. Os electrões excitados pelo

feixe de electrões e emitidos da amostra são captados por um detector de electrões. A corrente com que estes electrões atingem o detector é inferior á corrente dos electrões primários, tendo que ser amplificada. Quando o feixe de electrões primários interage com a amostra, como já foi referido, electrões e outras radiações são produzidos, podendo ser utilizados para formar imagens ou fazer análises químicas microestruturais.

Para melhor entender-mos a informação recolhida através de cada tipo de radiação emitida, ou electrões, pode-se atender a tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Sinais, informação captada na microscopia electrónica de varrimento

Sinal	Informação	Efeitos	Resolução	Profundidade
Electrões Secundários	Topografia da Superfície, Contraste do Material	Depende da superfície	5-20nm	1-10nm
Electrões Retrodifundidos	Composição do Material, Topografia, Orientação dos Cristais	Dependem do n.º Atómico dos Átomos.	0.1-1µm	0.1-1µm
Raios-X	Distribuição dos Elementos	Emissão de radiação característica	1µm	1-10µm

Os electrões secundários são formados a partir da interacção dos electrões primários com os electrões das ligações atómicas fracas. Os electrões retrodifundidos são produzidos por um ângulo grande, único, ou por diversos pequenos.

6.1.3.2 Preparação das Amostras:

A preparação das amostras para microscopia electrónica requer pouco esforço. Para se obter uma boa imagem, são necessárias diversas condições como: superfícies livres de contaminação, resistência da amostra a um ambiente de vácuo e ao feixe de electrões, sem carga eléctrica e uma suficientemente elevada “produção” de electrões.

O tamanho máximo da amostra é limitado pelo próprio equipamento, contudo as amostras maiores são cortadas e divididas em amostras mais pequenas. Para prevenir que as amostras se carreguem electricamente, são aplicados adesivos condutores às amostras, tal como a prata, colas contendo alumínio ou adesivos de carbono. Este tipo de material fixa as amostras ao suporte, de modo a serem analisadas sem que estas se movam.

Antes de se proceder a montagem é necessário assegurar que a superfície da amostra esteja a mais polida possível. As superfícies fracturadas devem ser limpas de óleos e gorduras.

Os materiais não condutores criam uma região carregada pela acumulação de electrões absorvidos, o que vai provocar uma imagem distorcida. Para se evitar este efeito indesejado, geralmente recorre-se a uma técnica chamada “sputtering”. Pois esta técnica, que em seguida será melhor explicada, permite a deposição de uma camada condutora sobre o material, frequentemente de ouro, paládio, prata, carbono, cobre, platina ou alumínio. A espessura desta camada tem que ser suficientemente grossa para criar uma via condutora, mas com cuidado para que ela não obstrua os pormenores da amostra. A espessura mínima está de igual modo relacionada com a rugosidade da amostra.

6.1.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscopia utilizada em Física da Matéria Condensada e em Química, para o estudo vibracional, rotacional e modos de baixa frequência em sistemas.

Nota Histórica Chandrasekhara Venkata Raman nascido a 7 de Novembro de 1888, na cidade de Tiruchirpalli, no estado de Tamil Nadu, Índia, foi-lhe atribuído o prémio Nobel da Física em 1930 pela descoberta em 1928, do efeito Raman, ou seja, da dispersão inelástica da luz. Esta descoberta foi possível, utilizando luz solar filtrada, como fonte monocromática de fótons, um filtro colorido como monocromatador, e o olho humano como detector.

Ela baseia-se na dispersão inelástica da luz monocromática, normalmente de um laser, no campo da luz visível próxima do infravermelho ou ultravioleta. Os fótons ou outras excitações no sistema são absorvidas ou emitidas pela luz laser, resultando na energia dos fótons do laser sendo movimentados para cima ou para baixo. As mudanças na energia fornecem informação sobre o modo dos fótons no sistema. Esta técnica é similar á espectroscopia de infravermelhos.

Quando a luz é difundida de uma molécula, a maioria dos fótons são difundidos elasticamente. Os fótons difundidos têm a mesma energia (frequência), e como tal o mesmo comprimento de onda, que os fótons incidentes. Contudo, uma fracção de luz (aproximadamente 1 em cada 10^7 fótons) é difundida com frequências diferentes. Estes fótons têm um comportamento inelástico, e é conhecido como o efeito Raman. Este efeito pode surgir com uma mudança vibracional, rotacional ou na energia eléctrica da molécula. A diferença de energia entre os fótons incidentes e os fótons Raman difundidos é igual à energia de vibração da molécula.

De uma forma simplista, esta técnica funciona tipicamente com a iluminação de uma amostra através de um feixe laser. A luz do ponto iluminado é recolhida através de lentes e enviada ao monocromatador. Comprimentos de onda próximos do laser são filtrados, os outros são dispersos e detectados.